

THÈSE

PRÉSENTÉE

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE TITRE DE DOCTEUR-INGÉNIEUR

PAR

Denis M. WAROUX

**Contribution à l'étude des Phénomènes de conduction électrique
entre électrodes placées dans une flamme d'hydrocarbures
gazeux et d'air.**

soutenue le 6 Mai 1970 devant la Commission d'Examen

MM. les professeurs LAFFITTE

ROUBINE

VALENTIN

M^r le maitre de conférences GUILLOU

Président

} *Examineurs*

THÈSE

PRÉSENTÉE

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE TITRE DE DOCTEUR-INGÉNIEUR

PAR

Denis M. WAROUX



**Contribution à l'étude des Phénomènes de conduction électrique
entre électrodes placées dans une flamme d'hydrocarbures
gazeux et d'air.**

soutenue le 6 Mai 1970 devant la Commission d'Examen

MM. les professeurs LAFFITTE

ROUBINE

VALENTIN

M^r le maitre de conférences GUILLOU

Président

Examineurs

THÈSE

PRÉSENTÉE

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE TITRE DE DOCTEUR-INGÉNIEUR

PAR

GABRIEL M. WAROUX



Contribution à l'étude des phénomènes de conduction électrique
entre électrodes placées dans une fumée d'hydrocarbures
gazéux et d'air.

Le 25 mai 1970 devant la Commission d'examen

Président	MM. les professeurs	LAFFITE
Examinateurs		ROUSSE
		VALENTIN
		GUILLOU

TABLE DES MATIERES

<u>Page</u>	<u>Chapitre</u>
I	1 - Introduction
2	2 - Méthodes de mesures - Appareillage
"	2.1. - Brûleurs à prémélange
"	2.2. - Electrode à température variable
3	2.3. - Electrode d'exploration
4	2.4. - Enregistrement des courbes
7	3 - La conduction ionique au niveau du brûleur
"	3.1. - Allure générale des caractéristiques tension-courant
"	3.2. - Répartition de la chute de tension dans la flamme
8	3.3. - Conduction ionique au niveau du brûleur
10	3.31 - Electrode positive par rapport au brûleur
"	3.311 - Expérience sans particules traçantes
"	3.312 - Expérience avec particules traçantes
II	3.32 - Electrode négative par rapport au brûleur
12	3.33 - Etude quantitative (bec Bunsen)
"	3.331 - Détermination des trajectoires des particules.
"	3.332 - Déformation de la base du panache en fonction de la tension
"	3.333 - Brûleur positif
"	3.334 - Validité de la méthode
14	3.34 - Cas du bec Meker
	3.341 - Résistance de la zone de contact brûleur Meker cônes bleus en fonction du débit
	3.342 - Gaz naturel de LACQ et air
	3.343 - Nature du gaz
	3.344 - Influence de la grille
17	3.35 - Applications pratiques du phénomène
"	3.36 - Conduction entre deux flammes convergentes
19	Références du chapitre III

21	4 - Le contact flamme - électrodes
"	4.1. - Vue d'ensemble sur les phénomènes de contact.
"	4.12 - Courants transitoires
"	4.2. - Structure de la gaine entourant l'électrode cylindrique
"	4.21 - Mesure directe de l'épaisseur de la gaine thermique
25	4.22 - Distribution de la densité de courant sur l'anode
	4.221 - Distribution sur la circonférence de l'anode
	4.222 - Distribution le long de la génératrice d'arrêt sur l'anode.
28	4.23 - Mesure de la densité électronique dans le panache
	4.231 - Principe
	4.232 - Mobilité électronique
	4.233 - Mode opératoire
	4.234 - Résultats
37	4.3. - Méthode des trois caractéristiques
"	4.31 - Caractéristiques (V.I) à anode chaude et à anode froide
38	4.32.- Exploration de la flamme à la sonde de potentiel
39	4.33 - Tracé des caractéristiques
40	4.34 - Analyse des caractéristiques
43	4.35 - Destruction des ions négatifs
50	4.4. - Injection de gaz électronégatifs
"	4.41 - Tracé des caractéristiques tension-courant
"	4.42 - Analyse des caractéristiques
52	4.43 - Effets des autres gaz
53	4.44 - Action du chlore sur les autres types d'électrodes
54	4.45 - Blocage de l'émission cathodique
55	5 - Les émissions de surface en régime permanent
"	5.1. - Théorie et Bibliographie
62	5.2. - Etude expérimentale
"	5.21 - Emission électronique
66	5.22 - Sommet des transitoires : ionisation par les alcalins
69	5.23 - Courant de stabilisation
75	5.24 - Comportement de l'inconel
77	5.3. - Ionisation positive de surface dans l'air et la vapeur d'eau

81	6 - Etude des transitoires d'ionisation de surface
"	6.1 - Théorie
83	6.2 - Etude expérimentale à tension électrode-brûleur constante
85	6.3 - Etude expérimentale à tension de gaine d'anode constante
86	6.4.- Interprétation des résultats
87	6.41 - Transitoire court
88	6.42 - Saturation de surface
89	6.43 - Transitoire long
92	Références des chapitres IV, V, VI
96	Conclusion
97	Annexes I, II, III.

CONTRIBUTION A L'ETUDE DES PHENOMENES DE CONDUCTION
ELECTRIQUE ENTRE ELECTRODES PLACEES DANS UNE FLAMME
D'HYDROCARBURES GAZEUX ET D'AIR

I - INTRODUCTION

L'étude de l'ionisation des flammes de toute nature et de leurs propriétés électriques est en plein essor grâce aux grands domaines d'application qui se sont ouverts à elle ces vingt dernières années. La magnétohydrodynamique, la propulsion spatiale, les hautes températures en sont les secteurs de pointe, mais plus simplement la chromatographie, la surveillance des brûleurs industriels procèdent de lois assez semblables et trop souvent ignorées en pratique. Dans ce dernier domaine régnait l'empirisme le plus complet : forme, dimension, nature, disposition des électrodes dans la flamme, redressement ou non du courant, tensions utilisées, ont donné lieu à presque toutes les combinaisons. La surveillance d'un brûleur dépend le plus souvent d'un courant de quelques dizaines de microampères, recueilli par une électrode dont la modification et la tenue dans le temps sont aussi des difficultés majeures pour l'utilisateur. Au cours de la revue méthodique des propriétés électriques des flammes non ensencées, nous nous sommes heurtés à des difficultés expérimentales dans la reproductibilité de certains essais à quelques minutes d'intervalle, toutes les conditions semblant identiques.

Ceci nous a conduit à étudier par des méthodes de sonde, grâce à un très grand nombre d'expériences de conduction à travers la flamme, entre le brûleur et une électrode placée dans la panache, d'une part le phénomène de la conduction ionique sous forte tension au niveau du brûleur, d'autre part la conduction ionique et électronique au niveau de l'électrode plongée dans la flamme lorsque sa température et son état de surface varient.

Nous avons prévu de faire précéder cette étude d'un historique, d'une revue des applications et d'une description de l'ionisation des flammes, mais étant donné l'ampleur des phénomènes décrits nous nous limiterons aux seuls travaux portant sur notre expérimentation, en faisant ressortir les acquisitions nouvelles en matière de connaissance fondamentale, les méthodes de mesure originales et les applications pratiques déduites de l'étude.

C H A P I T R E I I

2. METHODES DE MESURE - APPAREILLAGE

2.1. - Brûleur à prémélange

Le corps de brûleur utilisé dans la majorité des expériences est conçu pour recevoir différents types de becs, de dimensions variables selon les expériences (Fig. 2.1.)

Il est constitué par un tube de 27 millimètres de diamètre intérieur, coudé, monté sur un support à pied, la partie horizontale du tube est terminée par deux embouts sur lesquels sont raccordés les tuyaux d'amenée de l'air et du gaz, la partie verticale à une longueur de 300 mm, c'est à dire supérieure à dix diamètres pour permettre au mélange gazeux de s'homogénéiser. Elle est terminée par un filetage sur lequel viennent se visser les manchons interchangeables.

Sur le tube vertical est ménagé un orifice par lequel pourra être injecté, soit un corps pulvérulent au moyen d'un jet d'air secondaire, afin de visualiser les filets gazeux de la flamme, soit un liquide pulvérisé contenant, par exemple, un sel alcalin en solution pour ensemençer la flamme.

2.2. - Electrode à température variable (Fig 2.2.)

L'électrode cylindrique est constituée par un tube métallique de faible diamètre (2 à 4 millimètres) et d'une longueur de 10 cm. L'épaisseur de la paroi du tube est de l'ordre de 2 à 5 dixièmes de millimètre.

Le métal varie selon l'expérience (acier, inconel, platine rhodié, platine iridié, etc...)

Laissée libre dans une flamme de gaz naturel et d'air, sa température d'équilibre peut varier entre 700°C et 1200°C, suivant les régions de la flamme et la nature de celle-ci. On conçoit que de telles variations entraîneront une modification de structure de la gaine des gaz ionisés qui entourent l'électrode.

L'électrode est emmanchée à chaud dans un manchon métallique fixé sur le support à crémaillère. Ce manchon est raccordé à un tuyau de caoutchouc qui amène dans l'électrode de l'air comprimé à pression réglable de 0 à 2 bars. Il est ainsi possible de refroidir la surface extérieure du tube jusqu'à des températures voisines de 100°C.

Un alternostat, branché sur le réseau 50 Hz, alimente un transformateur dont le secondaire comporte douze spires de gros fil, très bien isolées du circuit magnétique du transformateur, afin de pouvoir supporter des tensions élevées par rapport à la masse. Les bornes du secondaire sont connectées aux deux extrémités de l'électrode tubulaire par du fil de cuivre de forte section. En agissant sur l'alternostat, on pourra faire varier l'intensité circulant dans la paroi du tube de 0 à une centaine d'ampères, selon la résistance du tube qui s'échauffera par effet Joule. Ce dispositif permet d'arriver facilement à la température de fusion d'une électrode de platine.

L'ensemble est d'une grande souplesse d'utilisation et possède une faible inertie.

Enfin, à l'extrémité libre de l'électrode, est disposé un écran d'amiant fixé par un bras coudé au support d'électrode. Il est destiné à éviter l'aspiration de la flamme par la dépression provoquée par le jet d'air sortant de l'électrode. La figure 2.2. montre la disposition schématique du chauffage et du refroidissement.

2.3. Electrode d'exploration

Comme nous l'avons dit précédemment, une électrode cylindrique, placée en travers de la flamme, modifie localement l'écoulement des gaz, leur ionisation et leur température. Cet effet est d'autant plus marqué que le diamètre de l'électrode est grand et que la différence entre la température de l'électrode et celle de la flamme est importante.

Nous avons donc réalisé une électrode spéciale qui permet de mesurer la répartition de la densité de courant d'une part, autour d'un cylindre collectant les charges électriques de la flamme, et d'autre part, le long d'une génératrice de ce cylindre, d'un bord à l'autre de la flamme.

L'électrode est constituée par un tube de platine rhodié de 2,4 mm de diamètre et de 80 mm de longueur, percé en son milieu d'un trou radial de 1 mm de diamètre. Un fil de platine de 2/10 mm est aplati à une extrémité, puis plié deux fois à angle droit et enfilé suivant l'axe du tube dont il est isolé par un manchon de quartz, de façon que l'extrémité aplatie vienne se présenter en face du trou radial. On dispose ainsi d'une petite sonde de 0,25 mm² de surface au niveau de la paroi extérieure du tube qui joue le rôle d'anneau de garde (fig. 2.3.)

L'extrémité du tube est emmanchée dans un support tournant suivant l'axe du tube. Le tourillon est muni d'un disque gradué en degrés, défilant devant un index fixe. Il y a continuité électrique entre le tube et les paliers du tourillon qui servent de bague collectrice de courant.

Les mesures sur l'électrode froide sont faites "au vol", en plaçant brusquement l'électrode dans la flamme et en utilisant son inertie thermique, ce qui donne un délai de 1 à 2 secondes pour effectuer la mesure.

Le dispositif électrique est constitué par une résistance de $10\text{ K}\Omega$ en série avec l'électrode tubulaire et reliée à la masse, une résistance variable formée par deux boîtes à décades de $100\text{ K}\Omega$ et $1\text{ M}\Omega$ reliée à la sonde et à la masse, un voltmètre Lemouzy connecté en parallèle sur chacune des résistances par l'intermédiaire d'un inverseur (fig. 2.4.)

La source de tension continue est connectée entre la masse et le brûleur.

Lors de la mesure, le voltmètre est branché successivement au tube et à la sonde, et la résistance en série avec la sonde, réglée de façon que la lecture soit la même sur les deux résistances, la valeur du courant d'électrode et du courant de sonde est alors calculée.

La chute de tension étant identique dans les deux résistances, il n'y a pas de courant de fuite à travers le manchon isolant de la sonde, et, de plus, la gaine de gaz ionisé entourant l'électrode ne subit pas de discontinuité notable au niveau du trou radial et de la sonde.

2.4. Enregistrement des courbes

L'outil essentiel qui nous a permis de mener cette étude et de découvrir les phénomènes transitoires liés au comportement des électrodes est l'enregistreur X Y, que nous avons toujours préféré dans la mesure du possible aux méthodes classiques de relevé point par point.

La figure 2.2. donne le montage utilisé pour le relevé des caractéristiques tension - courant.

La tension continue variable, positive ou négative, est fournie par un générateur MESCO $\pm 2\ 500$ volts. Les tensions inférieures à 250 volts sont fournies par une alimentation stabilisée CRC.

Le tiroir horizontal de l'enregistreur est connecté à un diviseur potentiométrique de forte valeur ohmique, en parallèle sur la sortie du générateur.

Le tiroir vertical est connecté à une résistance de $10\text{ K}\Omega$ à $100\text{ K}\Omega$ placée en série avec le brûleur. Cette résistance est faible devant la résistance propre de la flamme.

En raison de l'instabilité de certaines flammes, il est parfois nécessaire de placer un filtre passe-bas à grande constante de temps, à l'entrée du tiroir vertical qui reçoit une tension proportionnelle au courant traversant la flamme. Les valeurs des capacités du filtre sont choisies en fonction des fréquences des instabilités et de la vitesse à laquelle la caractéristique est relevée.

La figure 2.5. montre le montage utilisé dans la méthode de double sonde

Pour l'enregistrement en fonction du temps, la grandeur à enregistrer est appliquée au tiroir vertical Y de la table E A I, le tiroir horizontal est commuté sur la base de temps.

Pour les transitoires à tension constante entre électrodes, on utilise le montage de la figure 2.2., l'interrupteur étant fermé seulement à partir du temps zéro d'enregistrement.

Les mesures à la sonde de potentiel sont faites avec un fil de platine rhodié à 10 % de 2/10 mm de diamètre tendu sur une fourchette en acier inoxydable, fixée à un support gradué à crémaillère, permettant les déplacements verticaux sur toute la hauteur du panache (fig 2.6.)

La sonde est connectée au multimesureur Lemouzy en fonction "voltmètre" à impédance d'entrée supérieure à 10^{14} ohms.

Le voltmètre est relié par sa sortie "enregistreur" au tiroir X de la table E A I. Le tiroir Y est relié aux bornes d'une résistance de 10 K en série dans le circuit brûleur - électrode - générateur. Lorsqu'on fait lentement varier la tension délivrée par l'alimentation stabilisée MESCO, on enregistre directement la tension dans la flamme en fonction du courant. Les courbes ainsi obtenues peuvent être directement comparées aux caractéristiques tension - courant entre électrode et brûleur, obtenues sur le même graphique, grâce au montage de la figure 2.2.

La méthode de relevé des transitoires à tension de gaine constante est originale et mérite d'être décrite en détail.

Il est capital de pouvoir suivre l'évolution du courant en fonction du temps lorsqu'une tension constante est appliquée à la gaine entourant l'électrode positive.

Or, il n'est pas possible de se rendre maître indépendamment des chutes de tension dans les différentes parties de la flamme, quand le courant varie. Afin de tourner la difficulté, on mesure directement la chute de tension entre l'anode et une sonde de potentiel tendue parallèlement à l'électrode. Cette tension, que l'on désire garder constante en fonction du courant recueilli par l'électrode, est comparée à une source de référence pour commander la tension appliquée entre l'électrode et le brûleur.

La figure 2.7. illustre la réalisation du système asservi.

Afin de perturber le moins possible la gaine d'anode, la sonde est disposée parallèlement à l'anode cylindrique, vis-à-vis d'une génératrice latérale à une distance généralement inférieure au millimètre. L'électrode est connectée à la terre par l'intermédiaire d'une résistance de 10 K Ω qui sert de shunt pour la mesure du courant sur la table traçante.

La sonde de potentiel est connectée au multimesureur Lemouzy en fonction "voltmètre", dont la sortie "enregistreur", à basse impédance, qui délivre une tension égale à la tension d'entrée est connectée à l'une des entrées d'un amplificateur différentiel Philbrick K 2 - X A.

Une alimentation stabilisée variable est connectée à l'autre entrée de l'amplificateur, et sert de tension de référence.

L'ampli Philbrick délivre une tension variable de ± 120 volts par rapport à la masse sur une impédance de sortie de $5\text{ K}\Omega$, sa sortie est connectée au brûleur, en série avec une alimentation stabilisée réglable autour de 150 volts, ceci afin de bénéficier de toute la plage de tension de l'ampli (240 volts).

Un voltmètre, branché sur l'une des entrées de l'ampli, permet d'ajuster la tension de consigne V_{ES} , par le réglage de la tension de référence à la même valeur.

Le temps de réponse de l'ensemble du système asservi est très court (environ 10 microsecondes) et permet de suivre très facilement les transitoires de courant commandés par la fermeture de l'interrupteur K.

Lors de la dépolarisation de l'anode étudiée, l'interrupteur K est ouvert, le brûleur est connecté à une source positive annexe (générateur MESCO de 0 à + 2500 V). L'entrée du voltmètre Lemouzy est débranchée de manière à ne pas le surcharger inutilement.

La figure 2.8. montre la vue d'ensemble du plan d'expériences.

On reconnaît, à l'extrême droite, le compteur volumétrique Elster et les rotamètres, ainsi que le deuxième étage de détente pour l'air et le gaz, le premier étage se trouvant en amont de la nappe de tuyaux amenant les fluides.

Le brûleur à manchon interchangeable est au centre, surmonté du support à crémaillère portant l'électrode à laquelle aboutissent le tube d'amenée de l'air de refroidissement, les câbles pour le chauffage complémentaire et le câble haute tension.

A l'extrême gauche, deux alimentations stabilisées, à réglage manuel de la tension, sont connectées, selon les essais, à un pont diviseur et à l'électrode.

Enfin, la table traçante est connectée à la sortie enregistreur du multimesureur Lemouzy (situé devant la table).

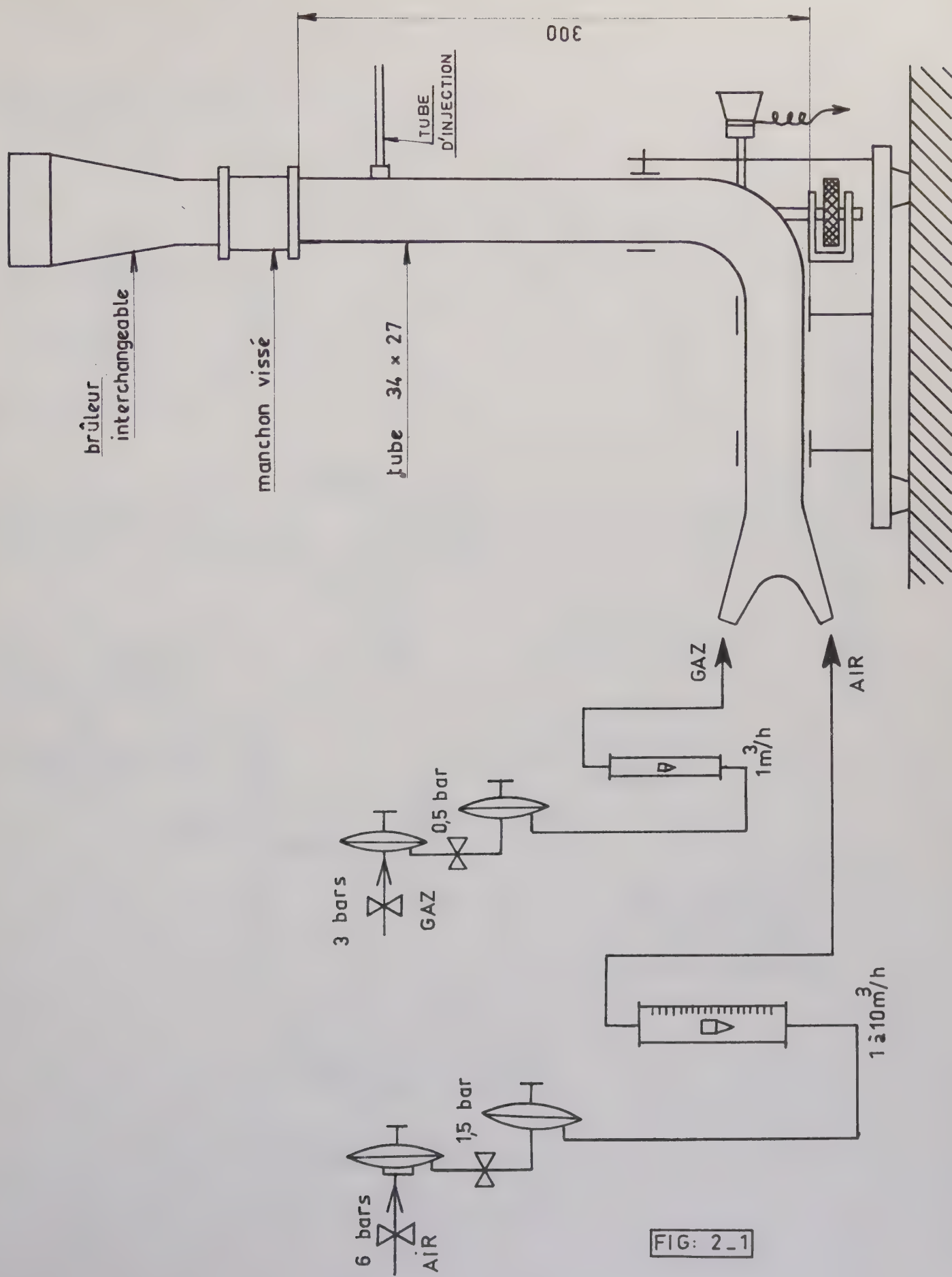


FIG: 2_1

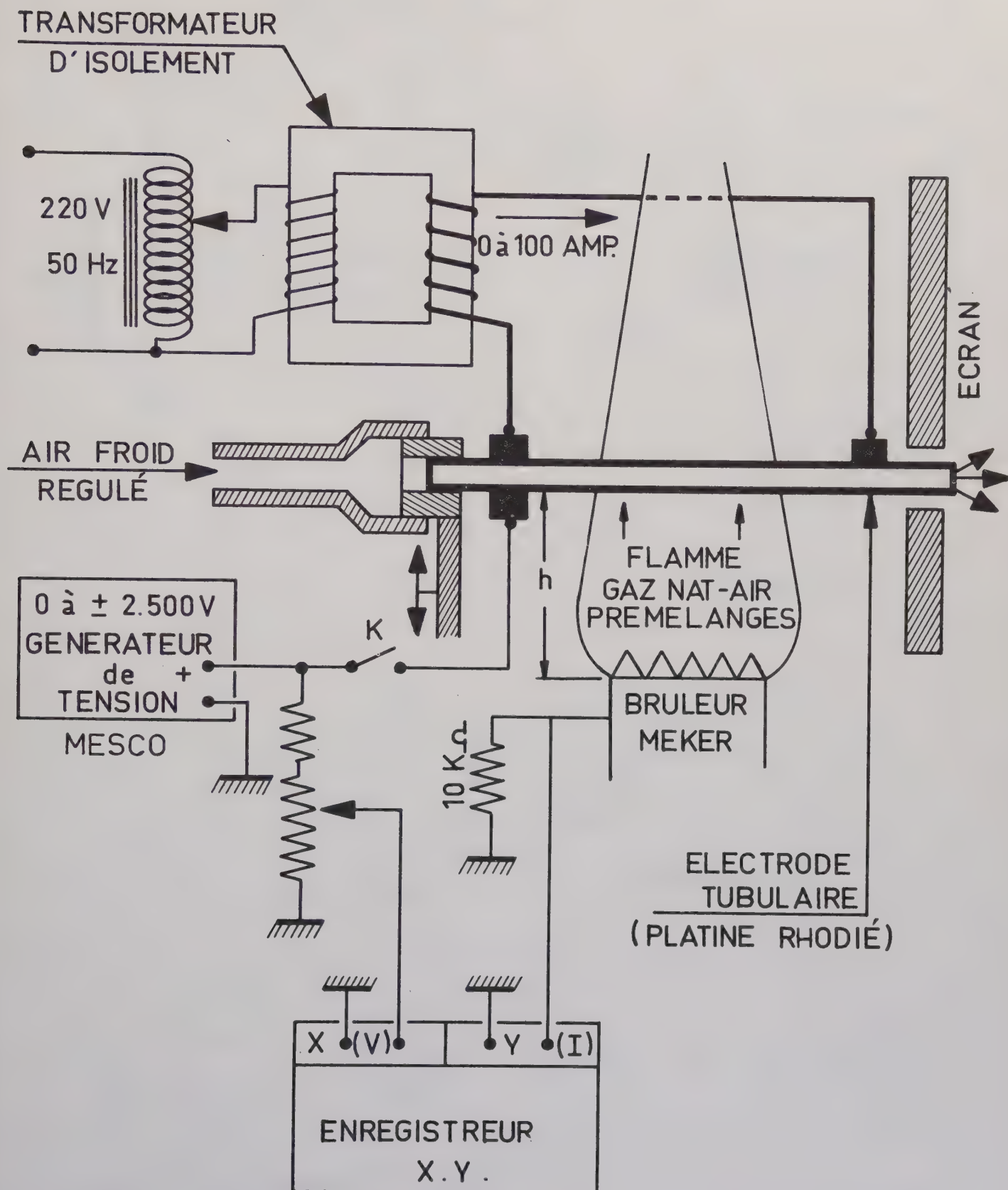


FIG: 2_2

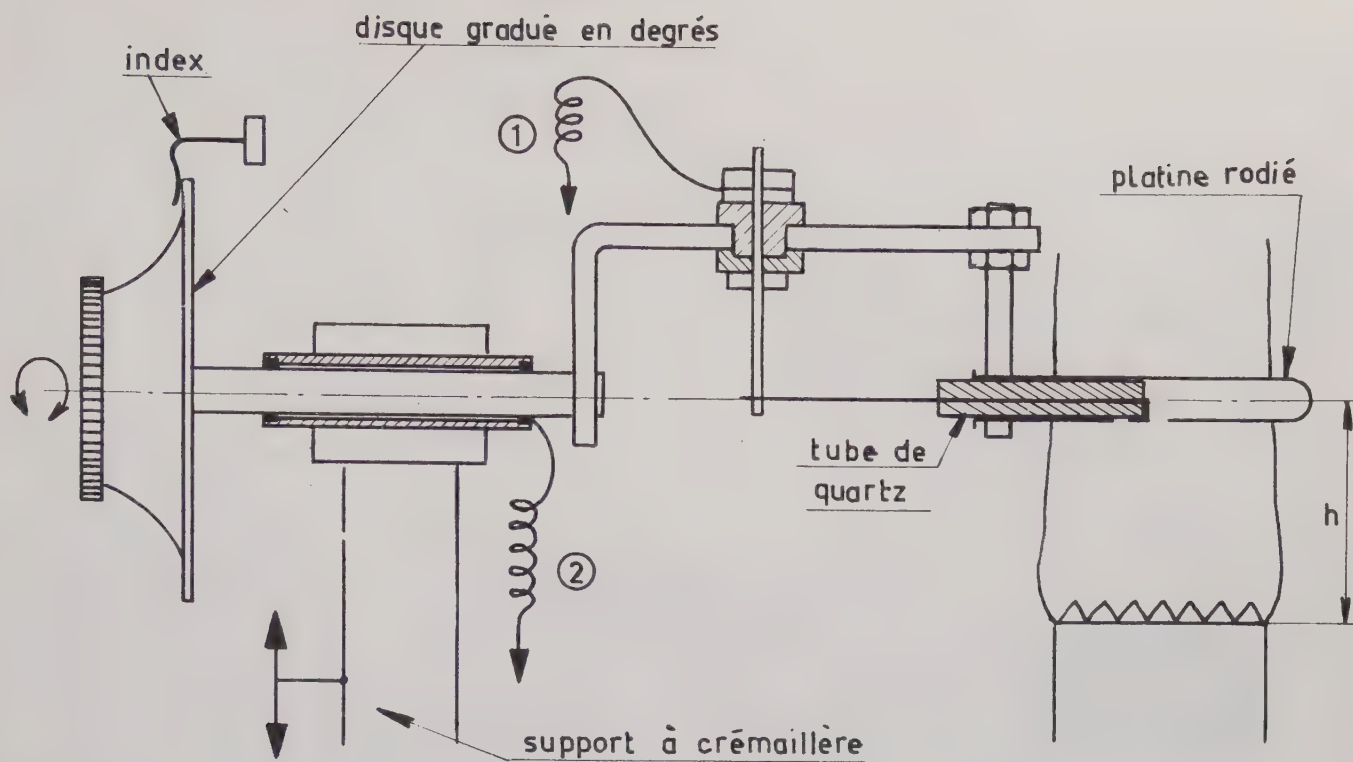


FIG: 2_3

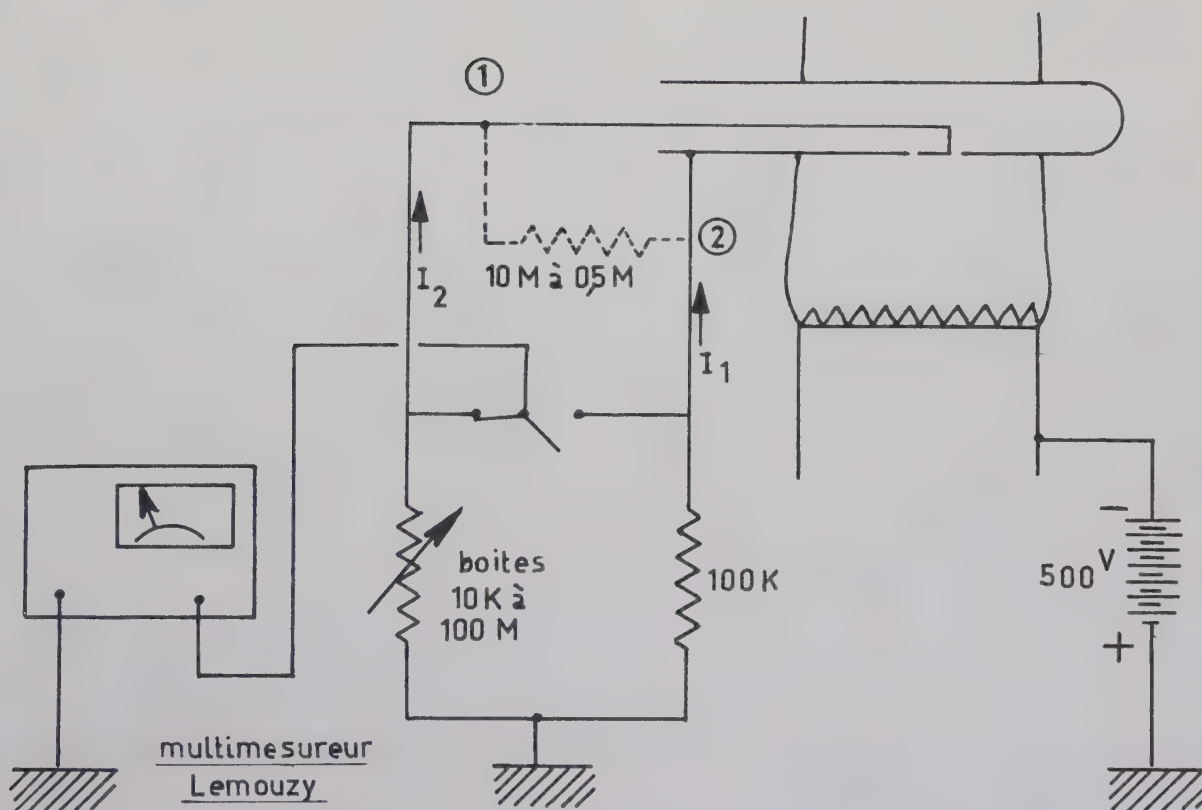


FIG: 2_4

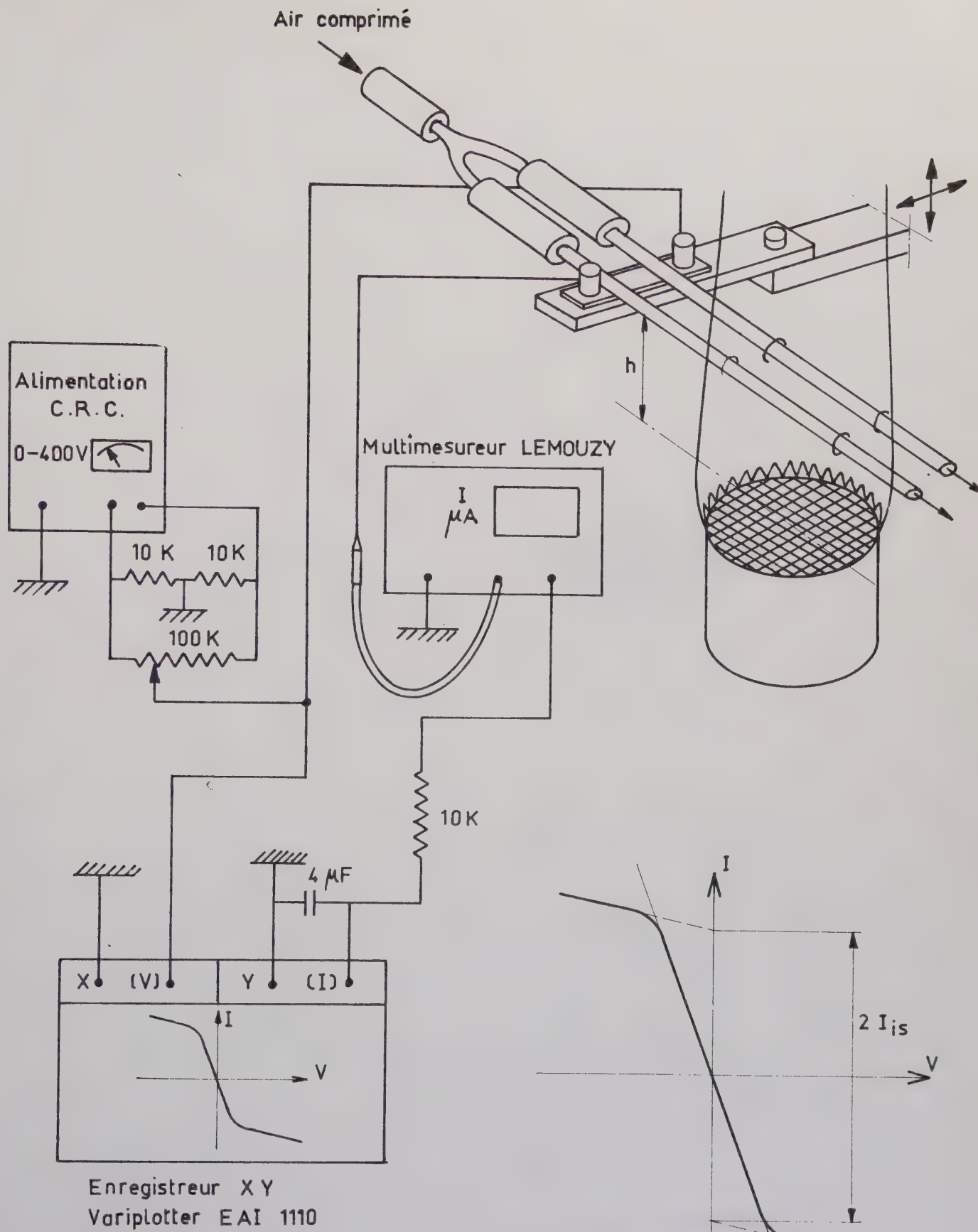


FIG. 2-5

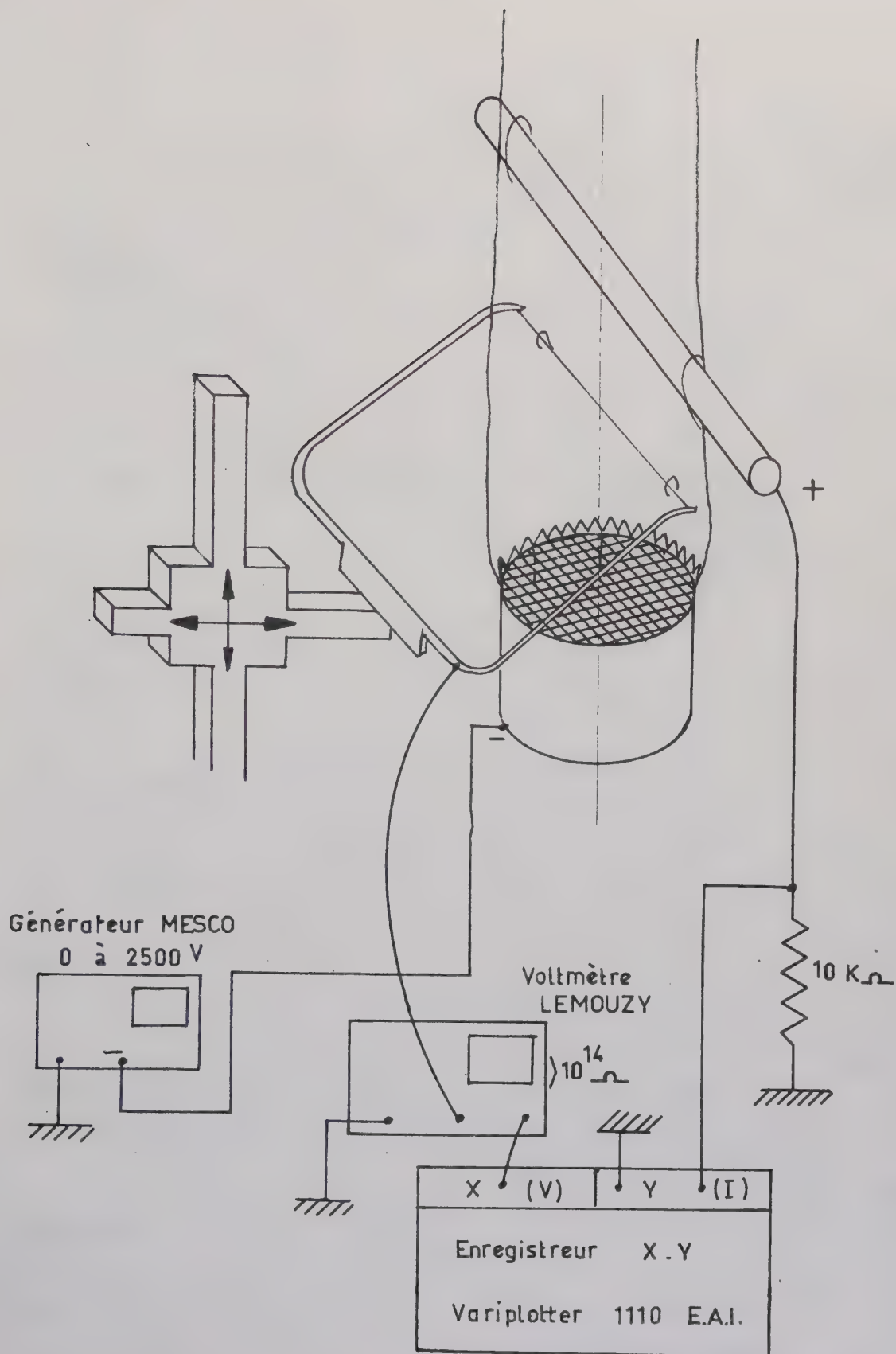


FIG:2_6

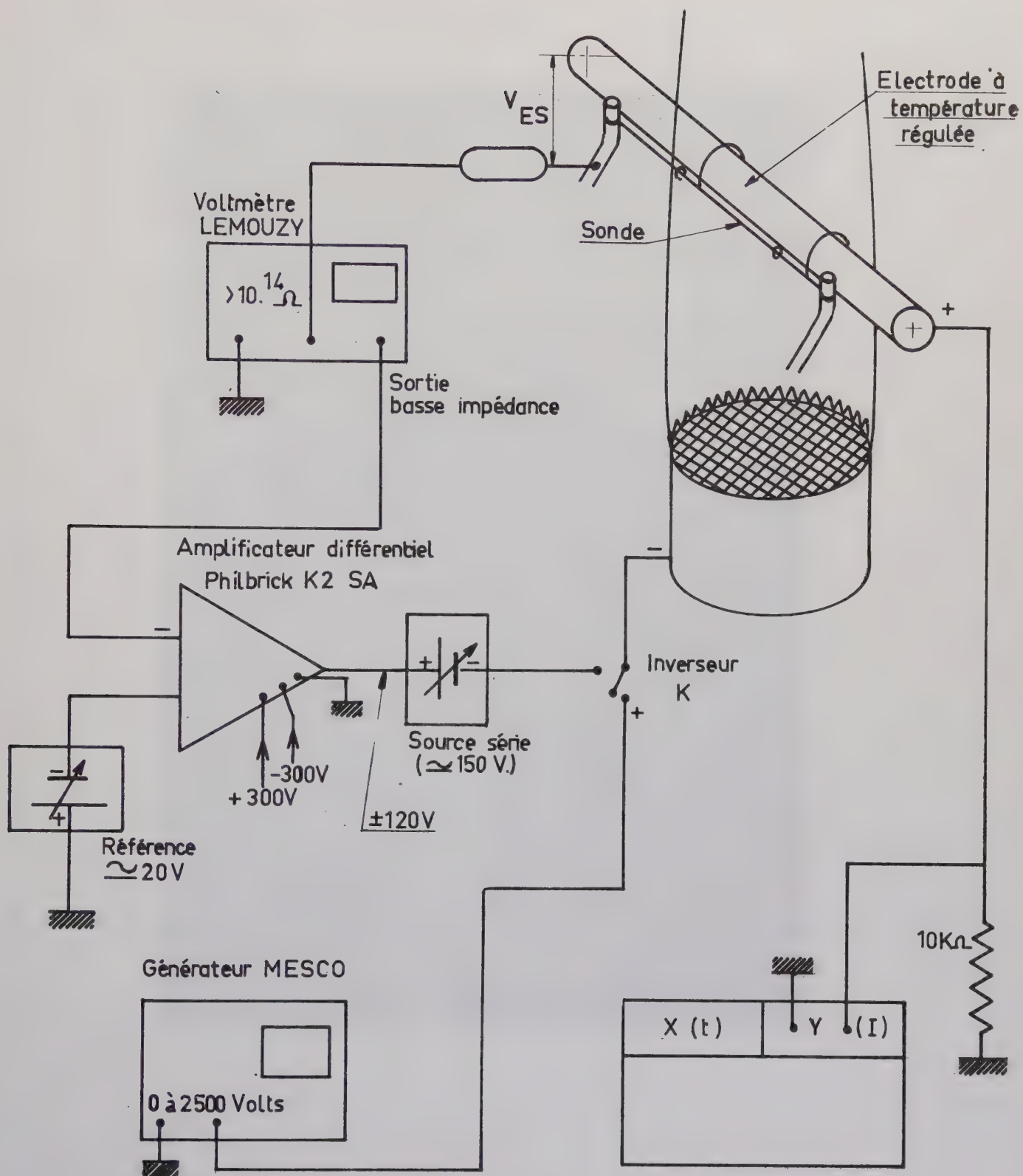


FIG: 2_7

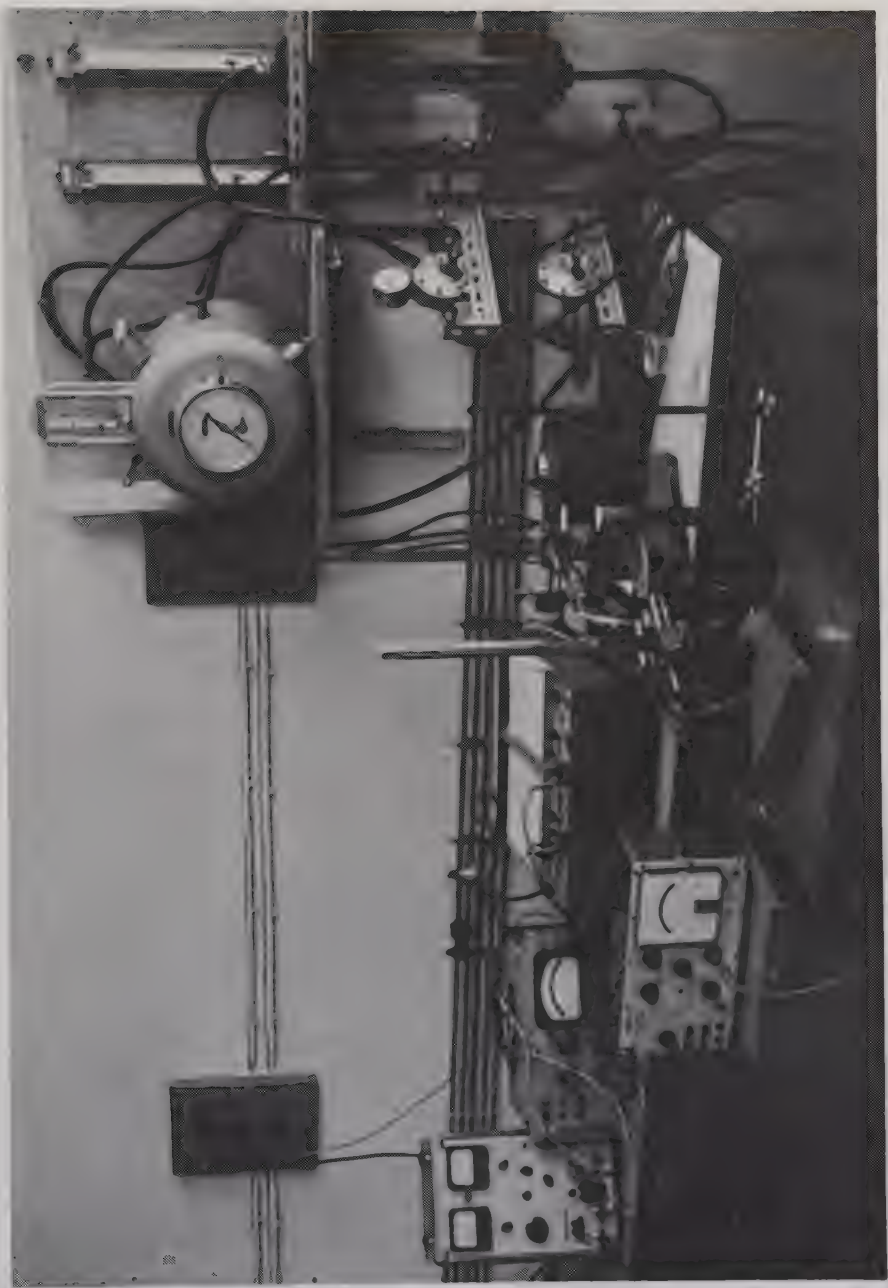


FIG 2_8

C H A P I T R E I I I

3. LA CONDUCTION IONIQUE AU NIVEAU DU BRULEUR

3.1 - Allure générale des caractéristiques Tension - Courant

La caractéristique statique (V.I.), dans un système de coordonnées comportant la tension en abscisses et le courant en ordonnées, rend compte du phénomène global de conduction entre les deux électrodes. (Fig. 2.2.)

Si ces électrodes occupent une position symétrique dans la flamme et ont même configuration géométrique, la caractéristique (V.I.) est symétrique par rapport à l'origine.

Si, au contraire, elles sont placées dans des zones différentes, par exemple l'une dans le panache, l'autre dans le cône bleu, on observe une très nette dissymétrie des deux branches de la caractéristique.

Dans le cas d'un brûleur Bunsen, le nez du brûleur constitue une électrode très commode, pourvu que la base de la flamme y soit bien accrochée. Quelles que soient la position et la nature de l'autre électrode (fil ou grille), la caractéristique est dissymétrique. La figure 3.1. en donne un exemple pour un bec cylindrique simple.

Dans le cas d'un brûleur à grille (bec Meker), sur laquelle la flamme "accroche" le long des mailles, la dissymétrie est encore plus accentuée, car la surface offerte aux ions positifs, à la base de la zone de chimi-ionisation où leur densité est la plus élevée, est très supérieure à la surface de contact offerte par un bec cylindrique simple, où la flamme n'accroche que par la périphérie. La figure 3.2 donne également un exemple de caractéristiques globales pour un bec Meker, l'électrode étant laissée à température libre.

Il est évident que de ces courbes globales, il est impossible de tirer des renseignements précis sur le comportement de chaque zone de la flamme en fonction du courant qui la traverse ; c'est pourquoi nous nous efforcerons de séparer les contributions de chaque zone par une étude à la sonde de potentiel et des méthodes différentielles lorsque les mesures par sonde sont impraticables.

3.2. - Répartition de la chute de tension dans la flamme

Entre un bec Meker de diamètre 40 mm, alimenté en gaz naturel et air, et une électrode de platine traversant horizontalement le panache, est appliquée une d.d.p. de 1000 V, le brûleur étant négatif par rapport à l'électrode,

La sonde de potentiel est déplacée entre le brûleur et l'électrode, et la tension entre sonde et brûleur est mesurée au voltmètre Lemouzy (fig. 2.9.)

La figure 3.3 montre les courbes de répartition de la chute de potentiel le long de la colonne de gaz ionisés, où l'on reconnaît les différentes zones d'un tube à décharge à forte pression [1]

- 1 - Chute de tension à la cathode non émissive recevant les ions positifs.
- 2 - Zone de chimi-ionisation, assez mal définie car il s'agit de cônes bleus multiples et non d'une zone homogène, comme dans une flamme plate à faible pression [2,3]
- 3 - Zone de recombinaison, où les densités de porteurs de charge sont maximales [4]
- 4 - Zone de conduction ambipolaire, où la chute de tension a une allure logarithmique en fonction de la distance à l'électrode [5]
- 5 - Gaine entourant l'anode. Il s'y développe des phénomènes très complexes, fonction des densités d'électrons et d'ions négatifs, de la température de l'électrode et de son état de surface.

Notre étude expérimentale portera sur l'analyse des phénomènes électriques dans les zones (1) et (5).

Si la tension est inversée entre brûleur et électrode, la répartition du potentiel est très différente : la chute de tension à l'électrode (cathode) est très élevée, en raison de la faible densité d'ions positifs à son niveau, ce qui réduit considérablement le courant inverse, tel qu'il est donné par les caractéristiques V.I..

3.3. Conduction ionique au niveau du brûleur

Lorsque le brûleur sur lequel est accroché la flamme est porté à un potentiel négatif, les porteurs de charge positifs semblent contraints de revenir à contre-courant du flux de gaz depuis la zone de chimi-ionisation, où ils sont créés, jusqu'au brûleur. Or ces ions ont une masse et une section de collision élastique comparables aux mêmes caractéristiques des molécules neutres.

Il semble donc qu'il y ait, à première vue, une difficulté majeure dans le processus de la conduction ionique, la perte de charge aérodynamique étant telle que le courant enregistré devrait être extrêmement faible.

Les études antérieures [6], et notamment celles de CALCOTE [7] et WEINBERG [8, 9, 10] montrent qu'une flamme de diffusion placée dans un champ électrique transversal ou longitudinal par rapport à l'écoulement des gaz, subit une déformation ou un déplacement proportionnel au champ électrique, vers l'électrode négative.

Ce déplacement est dû à l'entraînement aérodynamique de l'ensemble des gaz de la flamme par les ions positifs attirés par l'électrode négative: c'est le "vent électrique" classique.

Dans notre expérimentation, nous allons nous attacher à déterminer le trajet des ions positifs vers le brûleur et les effets qu'ils provoquent.

Les expériences suivantes sont réalisées avec un brûleur cylindrique en acier inoxydable, de type Bunsen à prémélange, formé par un manchon ayant un orifice de 15 mm de diamètre, vissable sur le corps de brûleur décrit précédemment. Sur la partie supérieure du manchon, est ajustée une plaque métallique destinée à former un plan horizontal perpendiculaire à la flamme, sur lequel peut "s'asseoir" la base de la flamme, sans être déformée par les entraînements d'air parallèlement au manchon.

Par l'orifice latéral du corps de brûleur est injectée une poudre entraînée par un petit jet d'air auxiliaire. Elle est destinée à matérialiser les filets gazeux de la flamme. Les poudres d'oxydes alcalins utilisées comme traceurs, notamment par LEWIS et VON ELBE [11], nécessitent un appareillage d'optique comprenant en particulier un stroboscope puissant car les particules ne sont pas assez lumineuses par elles-mêmes. Nous avons préféré utiliser la poudre d'aluminium qui brûle dans la flamme, et effectuer soit des photographies globales de la flamme, soit un film par caméra rapide (3 000 images par seconde), les images étant ensuite analysées séparément pour en déduire la direction et la vitesse des particules incandescentes.

Cette méthode de visualisation n'est certes pas exempte de critiques. Les particules ont une masse beaucoup plus grande que celle des ions ou des molécules de gaz et leurs trajectoires seront plus tendues que celle des molécules, par lesquelles elles sont entraînées. Cependant, lorsqu'on applique cette méthode à un courant de gaz froids ou à une flamme, les résultats sont cohérents et permettent d'avoir une idée

directe de l'allure des filets de gaz et des vitesses en chaque point. LEWIS et VON ELBE apportent cependant une correction de masse dans le calcul des trajectoires vraies des molécules de gaz à partir des photographies des particules dans les flammes. D'autre part, les particules traçantes, oxydes alcalins ou aluminium en combustion, s'ionisent dans la flamme en perdant des électrons et sont soumises, de ce fait, à l'action du champ électrique. Il y aurait donc lieu de tenir également compte de cet effet.

3.31 - Electrode positive par rapport au brûleur

3.311 - Expérience sans particules traçantes

Une électrode en inconel traverse la flamme au niveau du sommet du cône bleu (débit de gaz de ville : 11 litres par minute ; taux d'aération : 0,9). Si l'on applique alors une tension continue de 2 500 volts entre le brûleur et l'électrode, telle que l'électrode soit au potentiel positif, la base de la flamme s'élargit. Le cône bleu ne subit pas de déformation, mais le panache devient presque cylindrique ; la périphérie de sa base lèche la surface plane de la couronne du brûleur. Par contre, il reste un espace obscur près du brûleur entre le cône bleu et la périphérie du panache (comparaison des photographies I et II, fig. 3.4).

On pourrait penser, à l'observation de la flamme non ensemencée, que certains filets gazeux périphériques, à faible vitesse d'écoulement, ont un parcours presque horizontal à la sortie de l'orifice du manchon, puis se redressent à une certaine distance de l'orifice. En réalité, le phénomène est tout différent : les filets gazeux périphériques les plus proches de la base de la flamme, sortant de la surface du cône bleu, s'incurvent vers le brûleur et reviennent vers lui à une certaine distance du cône bleu. Ceci explique la zone obscure que l'on observe entre la base du cône bleu et la base du panache. Dans cette zone obscure, il n'y a pas de rayonnement, donc pas de combustion, ce qui dénote l'absence d'ions.

...

3.312 - Expérience avec particules traçantes

Si nous reprenons l'expérience précédente en injectant la poudre d'aluminium dans le mélange combustible, le phénomène est confirmé par l'observation des trajectoires des particules d'aluminium incandescentes. Elles quittent le cône bleu sous l'incidence qu'elles auraient normalement en l'absence de champ électrique, puis incurvent leur trajectoire vers l'extérieur de la flamme pour revenir sur le brûleur (comparaison des photographies III et IV, fig. 3.4).

Lorsqu'on diminue la vitesse du mélange gazeux à la sortie du brûleur, par exemple en diminuant l'aération de la flamme, les particules dont la composante verticale ascendante de la vitesse est faible, ont une énergie cinétique moindre, l'effet du champ électrique s'en trouve renforcé et un certain nombre de particules viennent le heurter avec force et y rebondir.

3.32 - Electrode négative par rapport au brûleur

L'électrode est maintenant négative par rapport au brûleur, la différence de potentiel appliquée est toujours de 2 500 volts.

Il n'y a pas, à l'observation, de changement visible ou même mesurable dans la forme extérieure du panache au niveau du brûleur, ni même au niveau de l'électrode.

Le courant traversant la flamme est beaucoup plus faible que lorsque les polarités sont inverses, ceci étant dû à la faible surface de l'électrode qui collecte les ions positifs.

L'injection de poudre d'aluminium donne aussi un résultat négatif : les trajectoires de particules sont les mêmes qu'en l'absence de champ électrique, aucune particule n'a tendance à revenir sur le brûleur.

Lorsque l'électrode filiforme d'un diamètre de deux millimètres est remplacée par une grille métallique placée au sommet du cône bleu et sur laquelle s'écrase la flamme, on observe un courant nettement plus fort, la base du panache de la flamme est légèrement élargie ; un ensemcement à la poudre d'aluminium montre alors qu'une petite proportion de particules incandescentes est déviée à l'extérieur de la flamme pour revenir sur le brûleur, suivant des trajectoires semblables à celles que l'on observe dans le premier cas (brûleur négatif).

3.33 - Etude quantitative (Bec Bunsen)

3.331 - Détermination des trajectoires des particules

L'analyse des clichés pris par caméra ultra-rapide à 500 et 2000 images/seconde, en éclairage strioscopique, permet de tracer la trajectoire de particules que l'on suit une à une d'un cliché au suivant, puis de déterminer leur vitesse en mesurant sur chaque projection de cliché la longueur du trajet de la particule.

La figure 3.5. montre à l'échelle 2 la flamme étudiée, la moitié gauche avec application de la tension de + 2500 volts sur l'électrode. En l'absence de particules traçantes, seul le contour extérieur du panache (renforcé sur la figure) est visible, la lueur bleuâtre qui en émane devient inexistante dans une petite zone entourant la base du cône bleu. On a également porté sur la figure 3.5. les vecteurs vitesse des particules traçantes à leur sortie du cône bleu et sur le bord du panache. On notera surtout, à environ un centimètre du plan du brûleur, une zone d'inversion des vitesses : elle correspond à l'égalité des actions du champ électrique et de l'entraînement aérodynamique.

Les trajectoires les plus proches du plan du brûleur peuvent être assimilées à des paraboles tandis que les trajectoires plus hautes sont déformées par le freinage aérodynamique que subissent les particules dans les gaz, avec effet prépondérant du champ électrique, conduisant à des fins de trajectoires presque verticales.

On a également porté sur la figure 3.5. les filets d'air entourant la flamme, visualisés par becs fumigènes, ceci afin de mieux se rendre compte des phénomènes de fuite des gaz brûlés, au niveau du plan du brûleur lorsque la tension est appliquée.

Les gaz brûlés fuient radialement sur la surface plane et provoquent un entraînement tourbillonnaire de l'air [12]

Le calcul mathématique des trajectoires de particules dans la flamme en l'absence de champ électrique a été effectué par LEWIS et VON ELBE [11], du moins dans une zone très proche du front de flamme, à la sortie du cône bleu. En présence d'un champ électrique, la mise en équation est compliquée par les termes d'entraînement. (WEINBERG a effectué le calcul des vitesses induites des gaz dans le cas simple d'un champ transversal appliqué à une flamme plane verticale) [8].

3.332 - Déformation de la base du panache en fonction de la tension

En l'absence de tension, on mesure le diamètre de la base de la flamme, légèrement supérieur à celui de l'orifice du brûleur, pour des débits de gaz et d'air fixés. On applique

ensuite une tension croissante entre l'électrode située au sommet du cône bleu et le brûleur, et l'on mesure le diamètre correspondant de la base du panache pour chaque valeur du courant traversant la flamme. On calcule la surface S de la couronne sur laquelle s'appuie le panache. La figure 3.6 montre les courbes obtenues pour une flamme de gaz de ville. La surface de la couronne croît plus vite que l'intensité. L'expérience ne peut être poursuivie pour des tensions élevées, car il y a formation d'effluves sur le bord intérieur du brûleur : le courant devient alors presque entièrement électronique à travers la flamme, et la déformation du panache disparaît, ce qui confirme bien l'hypothèse de la conduction ionique

Afin de confirmer encore la conduction par retour des ions positifs hors de la flamme, la couronne du brûleur a été recouverte d'une bague mince en pyrex, ayant même axe que le brûleur et ayant un diamètre intérieur de 17 mm. La flamme s'accroche ainsi sur une couronne de 1 mm de largeur : le champ électrique en est très déformé et le courant enregistré est diminué de moitié par rapport à la valeur qu'il possède en l'absence de bague isolante.

333 Brûleur positif

On dispose au sommet du cône bleu une électrode négative de grande surface constituée, par une grille en inconel, de façon que la chute de tension au niveau de cette grille collectant les ions positifs soit aussi faible que possible.

Pour une même intensité et des débits identiques, on observe une déformation beaucoup plus faible de la base du panache par rapport au brûleur négatif. En effet, la majorité des porteurs de charge négatifs est constituée par des électrons issus du cône bleu qui n'ont qu'une très faible action sur les espèces neutres. La déformation observée est due à l'action d'ions négatifs lourds formés dans la zone de chimi-ionisation, mais en faible proportion par rapport aux électrons, et participant également à la conduction. Des expériences analogues ont également été menées sur des flammes de diffusion, parallèlement aux travaux de WEINBERG [13]. Les résultats sont concordants.

3.337 Validité de la méthode

Les particules d'aluminium, émissives du fait de leur combustion, s'ionisent en traversant la zone de chimi-ionisation. Ces particules chargées seront donc soumises à l'action du champ électrique et entraînée soit vers l'électrode, soit vers le brûleur [14; 15].

Cependant, nous considérons que la grande majorité a un rôle passif et est entraînée par le flux gazeux de la flamme. Nous devons en effet tenir compte des grandes dimensions d'une particule par rapport à un ion ou une molécule du gaz [16, 17].

La particule métallique est en contact avec des charges des deux signes. Les électrons libres auront tendance à s'agglomérer autour d'elle puisqu'ils ont une mobilité beaucoup plus grande que celle des ions, et le potentiel flottant de la particule par rapport au plasma sera donc négatif.

Pourtant, lorsqu'on réalise l'expérience du paragraphe 3.312, le brûleur étant négatif, une grande quantité de particules vient vers le brûleur à peu près dans les mêmes proportions que les ions qui sortent latéralement de la flamme et élargissent la base du panache, alors que ces particules devraient, au contraire, aller sur l'électrode positive.

Il y a donc tout lieu de penser que ces particules ne sont pas chargées et suivent le mouvement général des ions positifs.

Lorsqu'on inverse la tension (brûleur positif), le problème est à peu près le même, les particules sont entraînées vers le brûleur par les ions négatifs, créés dans la zone de chimi-ionisation et dans le panache par attachement.

3. 34 Cas du Bec Meker

Alors que dans le Bunsen la flamme s'appuie sur le bec suivant la circonférence intérieure, sur une largeur faible et que l'espace mort est de l'ordre du millimètre, dans le Meker le cône bleu est divisé en un grand nombre de petites pyramides à base carrée, à température plus élevée que dans le Bunsen, la surface d'appui est mieux répartie et plus grande, les ions positifs ont à parcourir des trajets beaucoup plus courts entre les cônes élémentaires, donc à dépenser une énergie plus faible.

Toutes ces conditions tendent à diminuer la résistance du contact brûleur-cônes bleus et pour une même tension appliquée, le courant est au moins quadruplé (tant que la saturation n'est pas atteinte). Les ions positifs se déchargent sur les tranches des cloisons métalliques qui fractionnent la flamme. Il se produit donc, tout au long de ces cloisons, de petits mouvements tourbillonnaires qu'il est très difficile de mettre en évidence, en raison des faibles dimensions des cônes bleus. Cependant, si l'épaisseur de ces cloisons est réduite (en les constituant par exemple par des lames de rasoir), le courant s'en trouve diminué de moitié. Il est donc nécessaire d'adopter un compromis entre les divers impératifs si l'on veut avoir un courant maximum pour un brûleur de section de sortie donnée.

3.341 - Résistance de la zone de contact brûleur Meker - cônes bleus en fonction du débit

La sonde de potentiel, branchée au voltmètre Lemouzy, est placée au-dessus du sommet des cônes bleus, à 5 mm de la grille du brûleur et l'on enregistre la chute de tension

entre brûleur et sonde, en fonction du courant traversant la flamme, pour différents débits d'air et de gaz (fig. 2.6.)

Près de l'origine, la chute de tension est linéaire en fonction du courant. Lorsqu'on reporte la valeur de la pente à l'origine de chaque courbe, exprimée en ohms (V/I), en fonction du débit total d'air et de gaz prémélangés ou de l'un de ces débits (air par exemple), les points expérimentaux s'ordonnent suivant une droite dans le cas où le rapport air/gaz est constant.

L'expérimentation est limitée par les caractéristiques du brûleur, c'est-à-dire par le retour de flamme dans le brûleur et par le soufflage. La droite des points expérimentaux passe par l'origine si elle est extrapolée vers les débits nuls.

Remarque

Une étude similaire a été menée par PONCELET [18] sur un brûleur annulaire, donnant une zone de chimi-ionisation très bien définie. Les deux couronnes concentriques du brûleur servant d'électrodes, le tracé de la résistance (V/I) entre ces deux couronnes, en fonction du débit total, permet de calculer la densité ionique dans la zone de chimi-ionisation.

3.342 - Gaz naturel de LACQ et air

Dans une première série d'expériences, le rapport air/gaz est maintenu à une valeur qui donne la chute de tension minimale entre brûleur et sonde, ce qui correspond à un rapport $Q_a/Q_g = 8,7$, un peu inférieur au rapport stoechiométrique.

La courbe (1) de la figure 3.7 montre que la résistance est une fonction linéaire du débit. Elle est de l'ordre de 26.000 ohms par centimètre carré par mètre cube par heure de mélange combustible. Ce résultat remarquable correspond à l'un des rares phénomènes électriques dans les flammes, répondant à une loi linéaire pour une variation importante du paramètre.

La courbe (2) montre la variation de la résistance en fonction du débit d'air pour un débit de gaz constant

$Q_g = 0,33 \text{ m}^3/\text{h}$. les deux branches de cette courbe, d'allure parabolique, sont limitées, par le soufflage et par le décollement et la disparition des cônes bleus pour les faibles débits d'air.

...

3.343 - Nature du gaz

Les mesures sont effectuées avec les quatre premiers hydrocarbures saturés (méthane, éthane, propane, butane, à 99,9 % de pureté) et l'éthylène.

La figure 3.8 montre les résultats obtenus. Si le méthane est nettement séparé, les trois alcanes suivants sont groupés dans une même région.

La dispersion des points pour le butane et le propane est due aux variations de débit du gaz provenant de bouteilles de gaz étalon liquide, malgré trois étages de régulation.

La chute importante de la résistance, du méthane à l'éthane est justifiée par la présence dans la première couche de la zone de chimi-ionisation de l'ion C_2^+ en très forte proportion, dès que l'hydrocarbure comporte deux atomes de carbone.

D'autre part, la linéarité de la résistance en fonction du débit n'est plus vérifiée dans tout le domaine des débits.

Les résultats précédents ont été obtenus avec une grille à larges mailles pour gaz naturel (pas de 3,5 mm), non adaptée aux hydrocarbures supérieurs, mais nécessaire pour obtenir l'homogénéité des résultats.

L'éthylène, hydrocarbure à double liaison, donne une forte ionisation, donc une faible résistance, en accord avec les travaux de CALCOTE [4].

Le gaz naturel de LACQ, à 96,5 % de méthane en moyenne, donne des résultats indifférentiables du méthane étalon.

Le propane commercial, à environ 85 % de propane, donne des résultats très semblables au propane étalon.

Le gaz de ville correspond assez bien aux résultats obtenus avec le butane.

3.344 - Influence de la grille

L'essai comparé d'une grille pour gaz de ville (pas de 2,5 mm) avec une grille pour gaz naturel (pas de 3,5 mm) sur gaz naturel, montre une augmentation de la résistance pour un même débit de gaz et d'air (fig 3.9). Ce résultat, contradictoire en apparence, tient au fait que les cloisons ont la même épaisseur sur les deux types de grilles (0,65 mm) et que, de ce fait, la section totale des alvéoles est plus

faible sur la grille pour gaz de ville, ce qui augmente la vitesse de sortie du mélange.

Si l'on calcule le rapport des surfaces totales des orifices des deux grilles, on obtient un coefficient correcteur de $\frac{800}{656} = 1,2$, par lequel on multiplie les débits correspondant à la droite obtenue avec la grille gaz de ville. La correction, portée sur la figure 3.9 pour le gaz naturel, montre alors que le coefficient résistance sur débit est légèrement plus faible pour la grille gaz de ville que pour la grille gaz naturel.

3.35 - Applications pratiques du phénomène

Le cas le plus intéressant sur le plan pratique correspond à l'électrode positive par rapport au brûleur négatif.

La répulsion de la flamme par l'électrode positive est faible et sans intérêt mais elle peut-être mise en évidence sur une flamme peu aérée et dont la vitesse des gaz est faible.

L'attraction des ions positifs par le brûleur tend à asseoir la flamme sur le bec et augmente par la même occasion sa stabilité. Nous avons dans certains cas un gain appréciable qui permet d'augmenter de près de vingt pour cent le débit du brûleur, ce qui est intéressant lorsque le gaz brûlé est du gaz naturel à faible vitesse de déflagration. Cependant l'énergie cinétique des flammes industrielles est beaucoup plus grande que l'effet du "vent électrique" même pour des tensions supérieures à 1000 V.

Une utilisation de cet effet a été développée avec succès en Grande-Bretagne : dans les tubes d'acier véhiculant les gaz en combustion d'un échangeur à haute température sont placés des fils métalliques isolés de la masse, suivant l'axe des tubes. Ils sont portés à une tension positive de quelques milliers de volts par rapport à la masse de l'ensemble. On assisterait alors à des augmentations de rendement pouvant dépasser 50 % sur le transfert de chaleur à la paroi.

3.36 - Conduction entre deux flammes convergentes

Si l'on fait confluer symétriquement des flammes identiques, les corps métalliques des deux brûleurs constituant les électrodes, la caractéristique V.I. est symétrique par rapport à l'origine.

Chaque branche est identique à celle que l'on aurait si l'une des flammes était remplacée par une électrode positive (caractéristique directe), traversant la seconde flamme à l'endroit où elle confluaient précédemment avec la première.

...

Lorsqu'on applique une différence de potentiel entre les deux becs, le plan de jonction des flammes change d'inclinaison, il tourne en tendant à se rapprocher du brûleur porté au potentiel négatif. Cette rotation augmente avec la tension appliquée. Elle est évidemment faible mais elle met bien en relief l'action exercée par le champ électrique sur les ions positifs dont la fraction participant à la conduction dans la flamme est ralentie puis rappelée sur le brûleur négatif à la périphérie de la flamme. L'énergie cinétique de la flamme négative diminue tandis que celle de la flamme positive augmente.

Chaque branche de la caractéristique traduira les propriétés électriques de la flamme négative et plus particulièrement du contact brûleur-cône bleu car le passage des électrons de la flamme négative à la flamme positive et au brûleur positif ne crée pas de chute de tension appréciable.

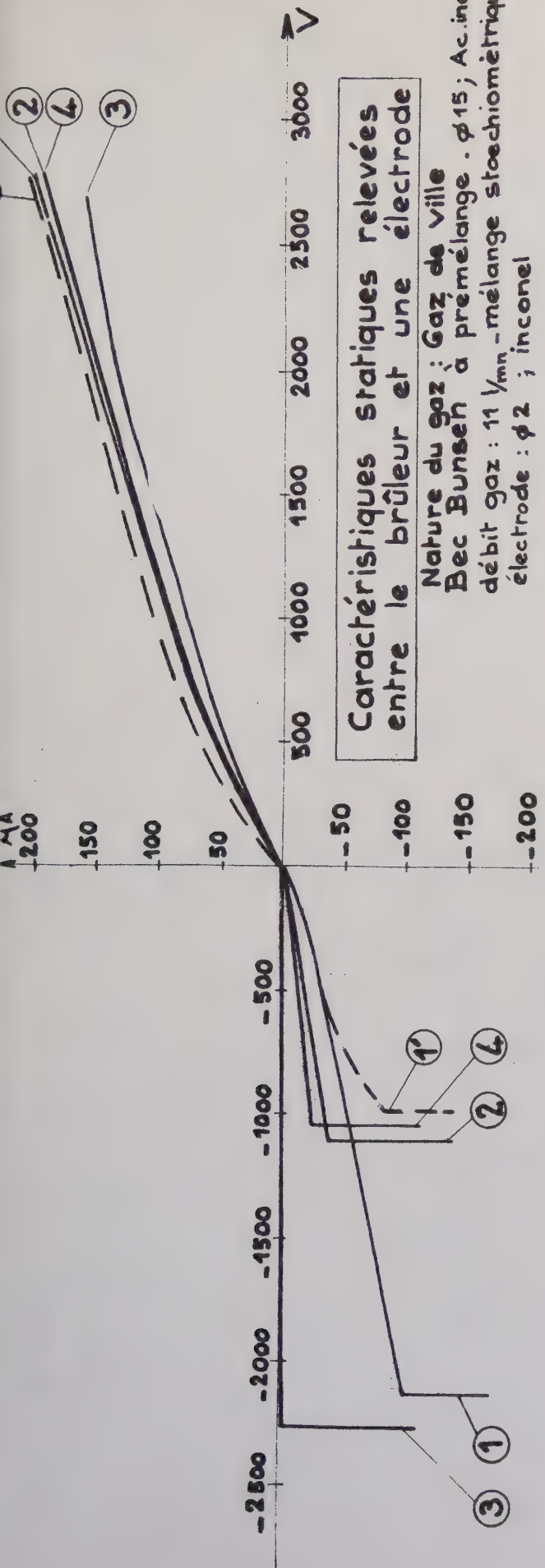
Si maintenant on fait converger les flammes de deux brûleurs très dissemblables, tels qu'un bec Meker et un bec Bunsen ou bien un bec Meker et un petit chalumeau, les deux branches de la caractéristique V.I. seront très différentes. Dans la figure 3.10 donnée à titre d'exemple la branche de caractéristique correspondant au bec Meker négatif ne sera pas influencée par les débits d'air et de gaz du chalumeau pourvu que les flammes se touchent dans des régions du panache pas trop éloignées du brûleur. Nous avons ici une nouvelle confirmation de la prédominance des phénomènes de conduction ionique au niveau du brûleur négatif sur la conduction électronique.

L'annexe II donne les applications pratiques de ce principe de conduction entre 2 flammes.

REFERENCES DU CHAPITRE III

- 1 R. PAPOULAR - Phénomènes électriques dans les gaz -
pp 141, 171 - Dunod - PARIS 1963
- 2 G. WORTBERG - Ion concentration measurements in a flat flame at
atmospheric pressure - 10 th Symp. Comb. Fl. 1964
- 3 H.F. CALCOTE - Ion production and recombination in flames -
8 th Symp. Comb. Fl. 1960
- 4 H.F. CALCOTE - Ionization in Hydrocarbon flames -
26 th A.G.A.R.D. Panel - Pise - 1965
- 5 T. KINBARA, H. IKEGAMI - On the positive and negative ions in
diffusion flames - Combustion and Flame - Vol. 1 n° 2 - 1957
- 6 A. SOKOLIK, B. SKALOV - The role of charged particles in the propa-
gation of flames - Physikalische Zeitschrift der Sowjetunion -
n° 5 - 1934
- 7 H.F. CALCOTE, R.N. PEASE - Electrical properties of flames -
(Burner flames in longitudinal electric fields) - Indus. Eng. Chem.
43.12.1951
- 8 K.G. PAYNE, F.J. WEINBERG - Measurements on field induced ion
flows from plane flames - 8 th Symp. Comb. Fl. - 1960
- 9 F.J. WARD, F.J. WEINBERG - "Photographic" recording of slow ions
from flames - 8 th Symp. Comb. Fl. 1960
- 10 J. LAWTON, F.J. WEINBERG - Maximum ion currents from flames
and the maximum practical effects of applied electric fields -
Proceed. of the Royal Soc. Vol. 277 A - London 1964
- 11 B. LEWIS, G. VON ELBE - Combustion, flames and explosions of gases -
pp 248, 257 - Acad. Press. N.Y. 1951
- 12 J.F. BYRNE - Mass spectrometer studies of fuel concentration in the
dark space of laminar bunsen flames - 6 th Symp. Comb. Fl. - 1956
- 13 E.R. PLACE, F.J. WEINBERG - The nucleation of flame carbon by ions
and the effect of electric fields - 11 th Symp. Comb. Fl. - 1966
- 14 S.L. SOO, R.C. DIMICK - Interaction of solid particles with an
ionized gas - 10 th Symp. Comb. Fl. - 1964
- 15 K. GUGAN, J. LAWTON, F.J. WEINBERG - The response of droplets and
particles to electric fields, in the presence of ions - 10 th Symp.
Comb. Fl. - 1964

- 16 R. FRIEDMAN, A. MAČEK - Combustion studies of single aluminum particles - 9 th Symp. Comb. Fl. - 1962
- 17 A. MAČEK - Fundamentals of combustion of single aluminum and beryllium particles - 11 th Symp. Comb. Fl. - 1966
- 18 J. PONCELET, A. VAN TIGGELEN - A new method for the conductivity of the reaction zone in premixed laminar flames - Bull. Soc. Chim. Belg. 67 - pp 49, 63 - 1958



Le premier quadrant correspond à la tension positive appliquée sur l'électrode .

B : La caractéristique 1' est relevée entre l'électrode annulaire 1' et l'électrode cylindrique 1

Le premier quadrant correspond à la tension positive appliquée sur l'électrode 1

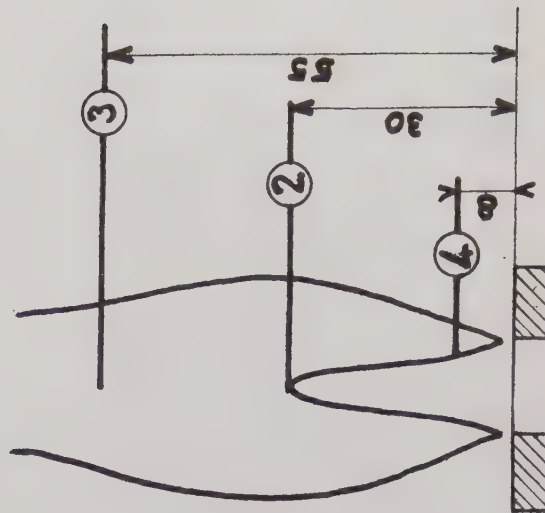
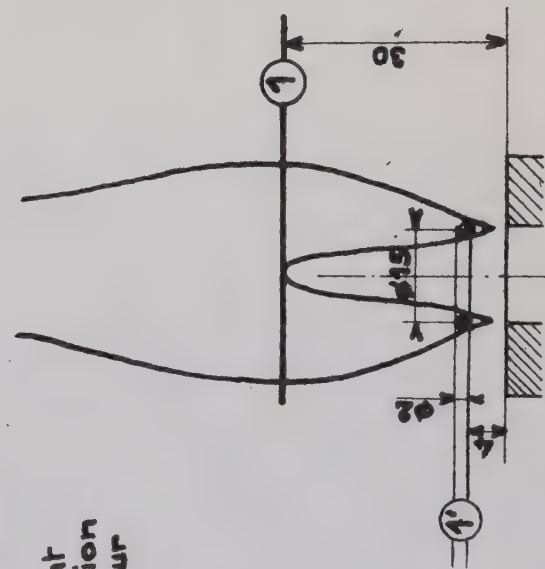


FIG: 3-1

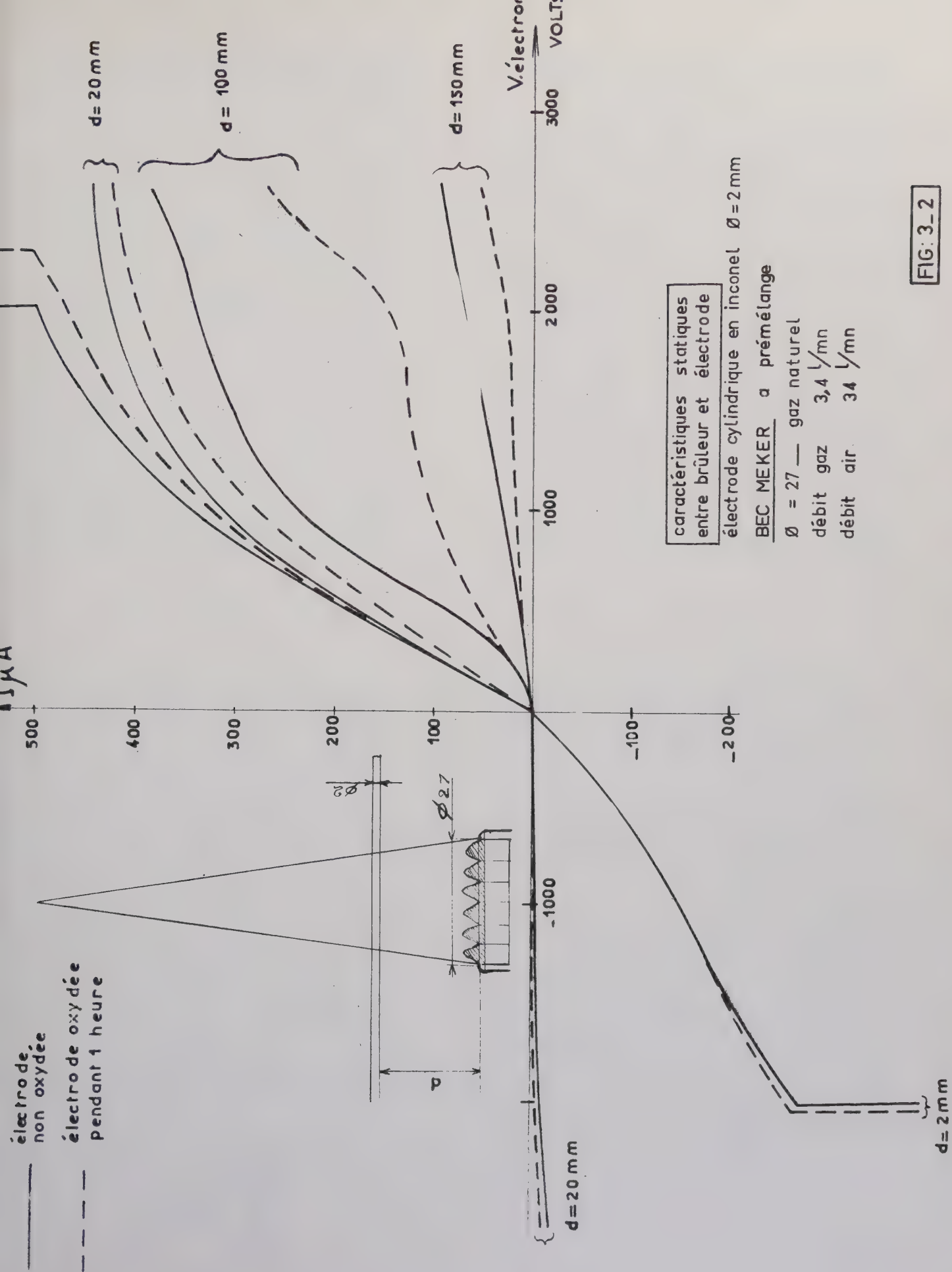


FIG: 3_2

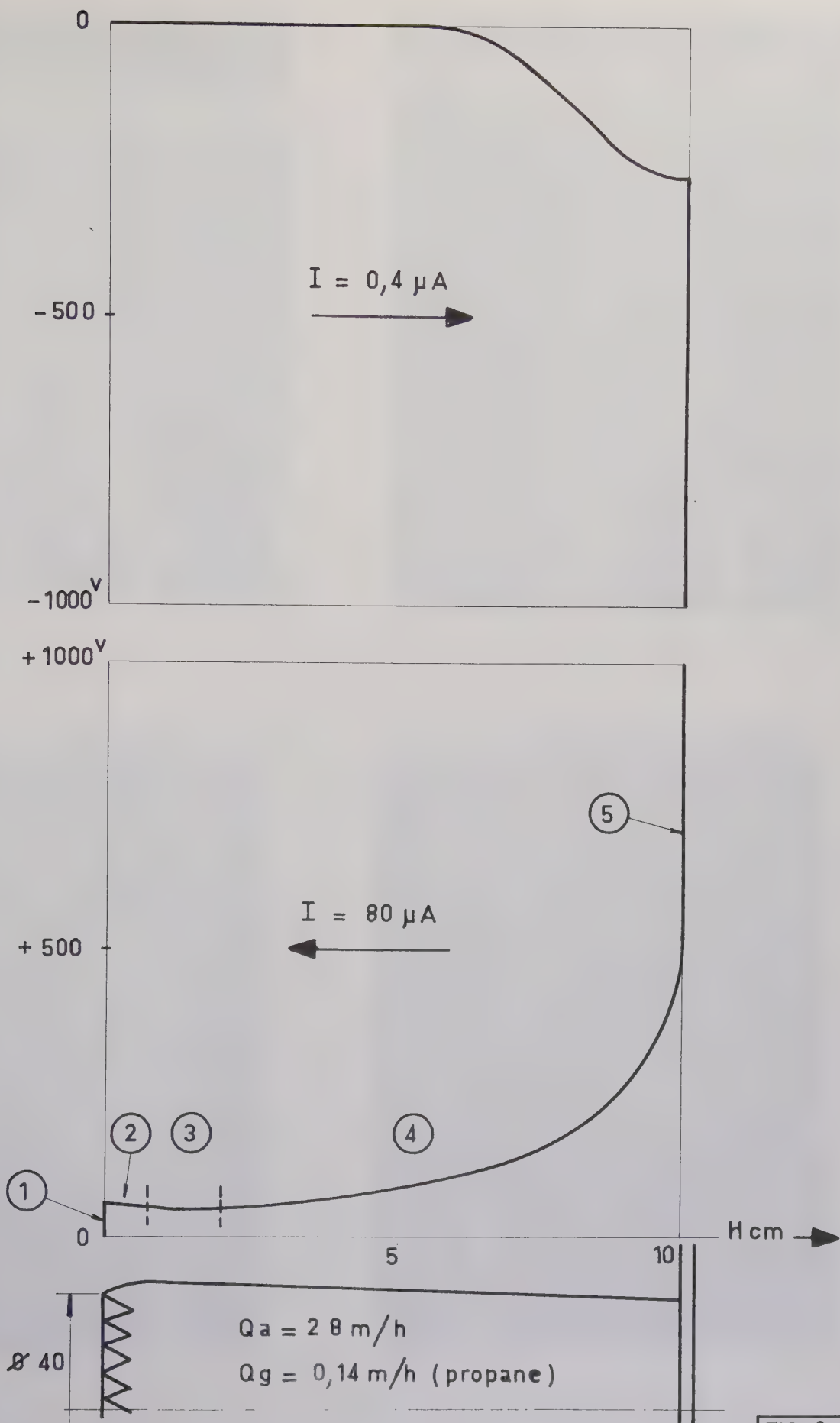
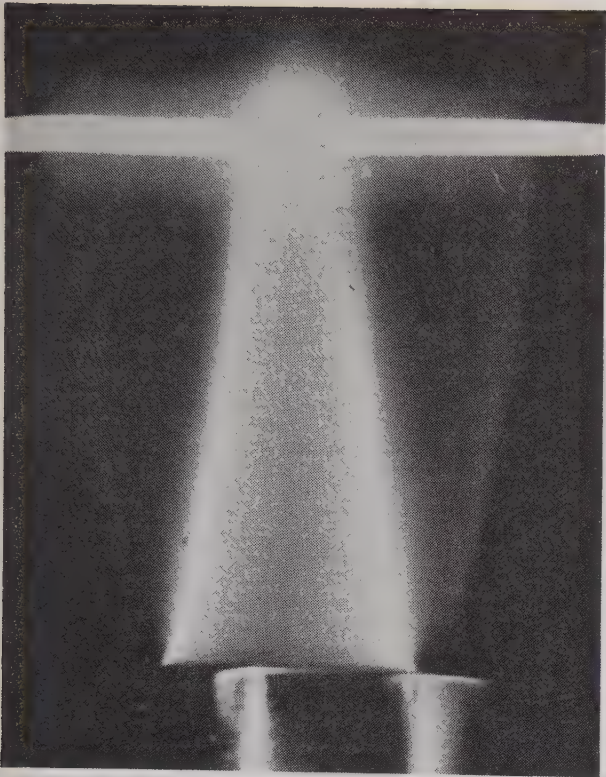
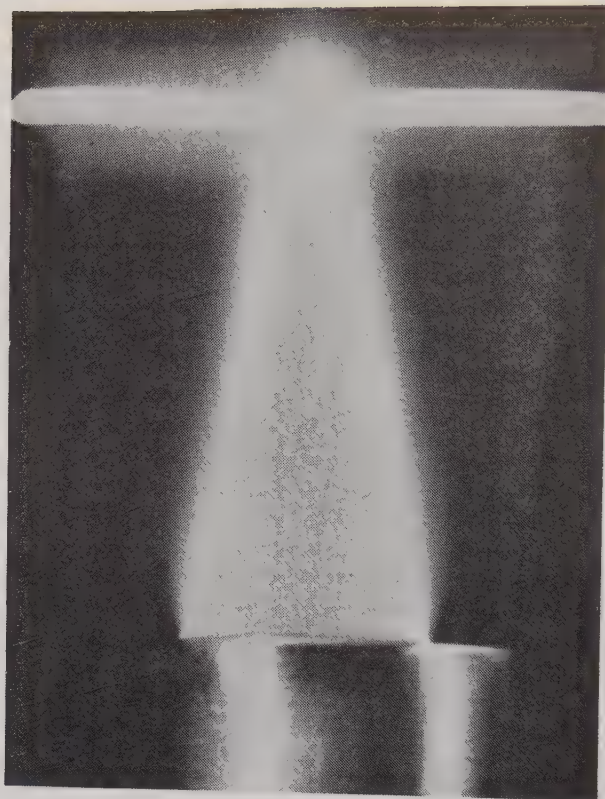


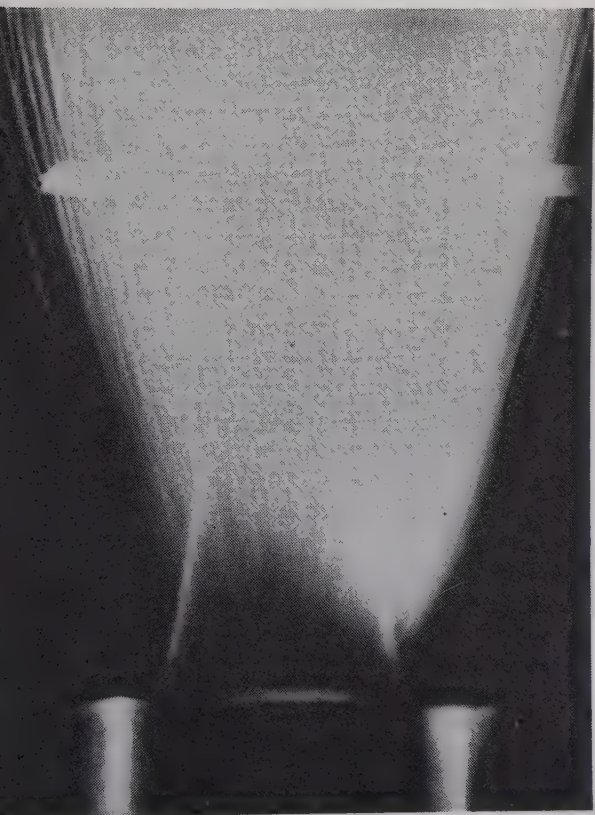
FIG: 3_3



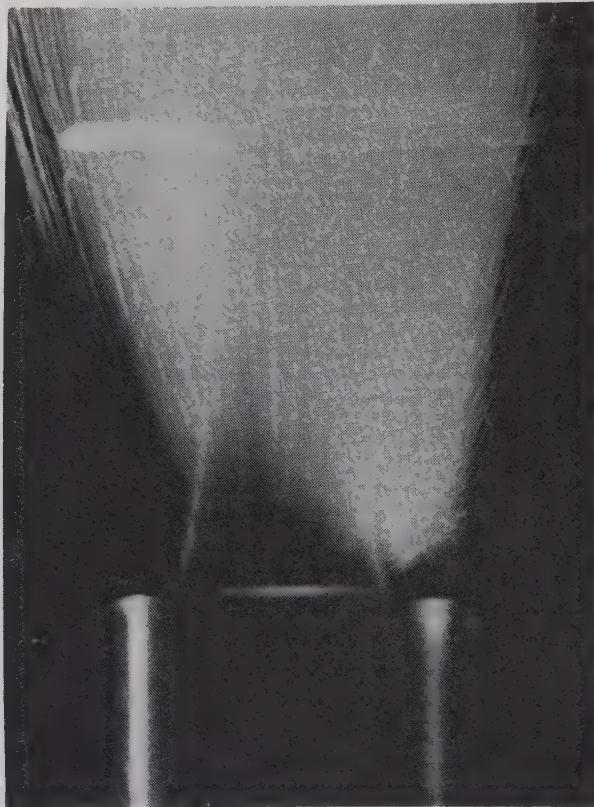
Photographie A



Photographie B



Photographie C



Photographie D

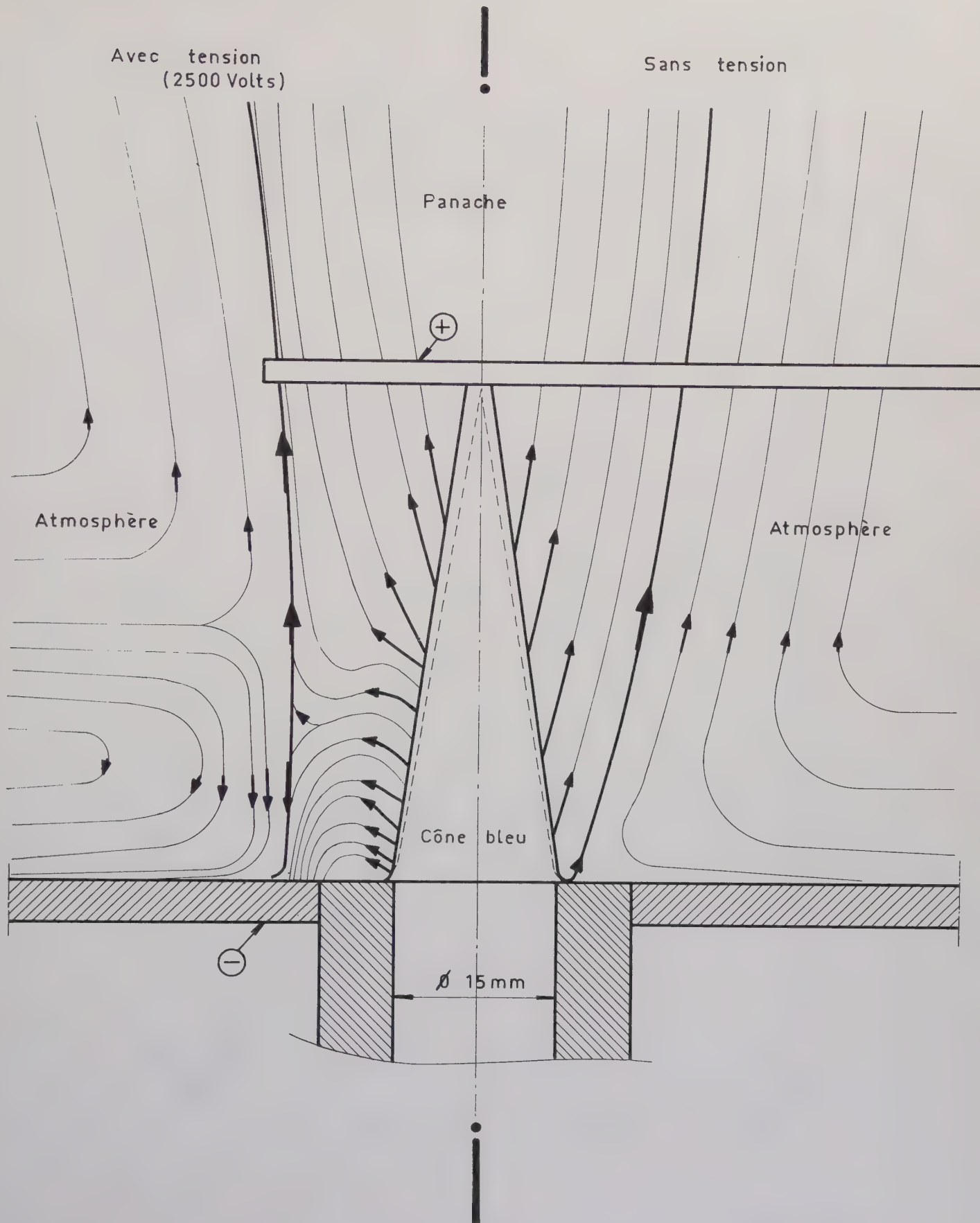


FIG: 3_5

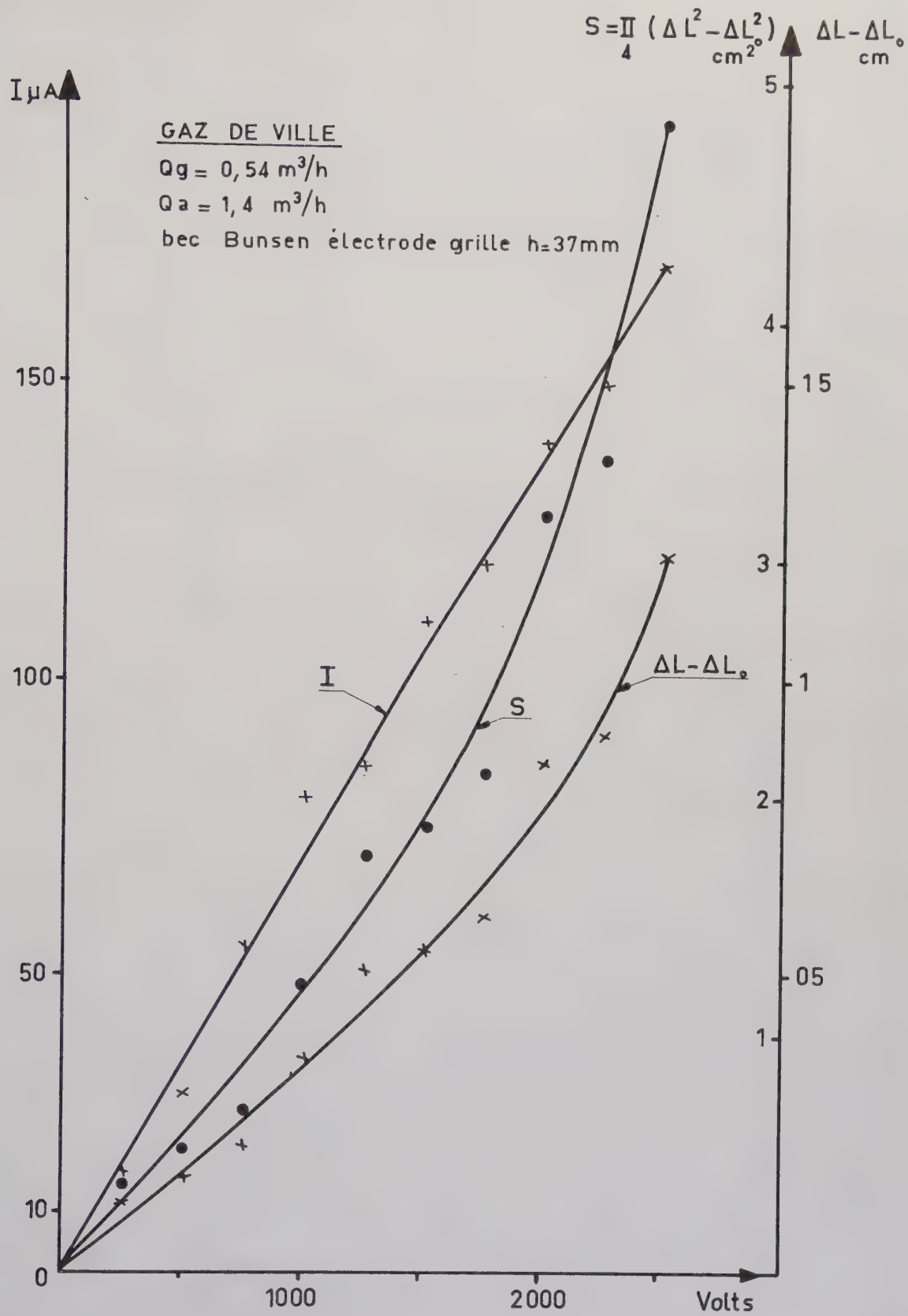
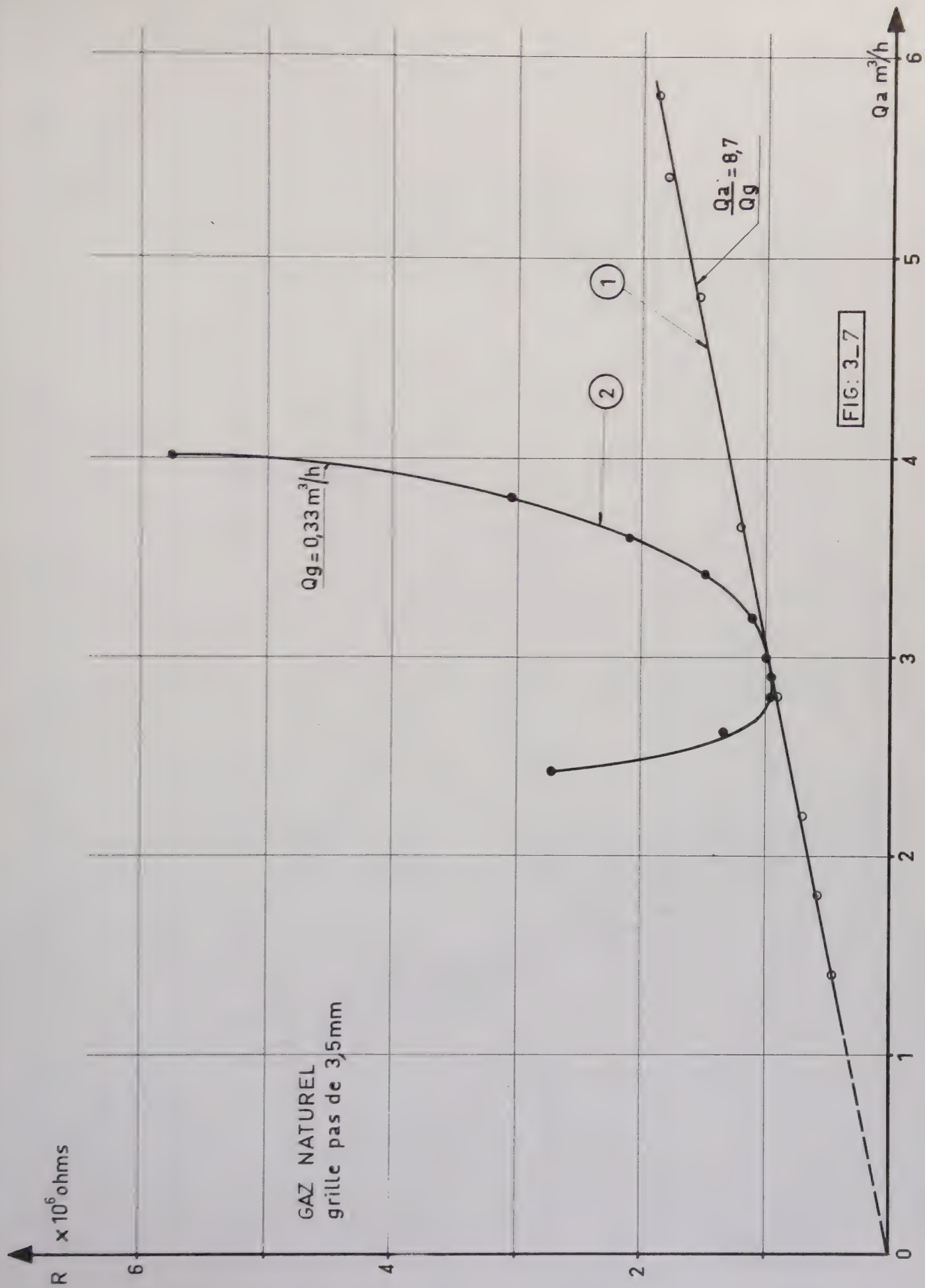


FIG: 3-6



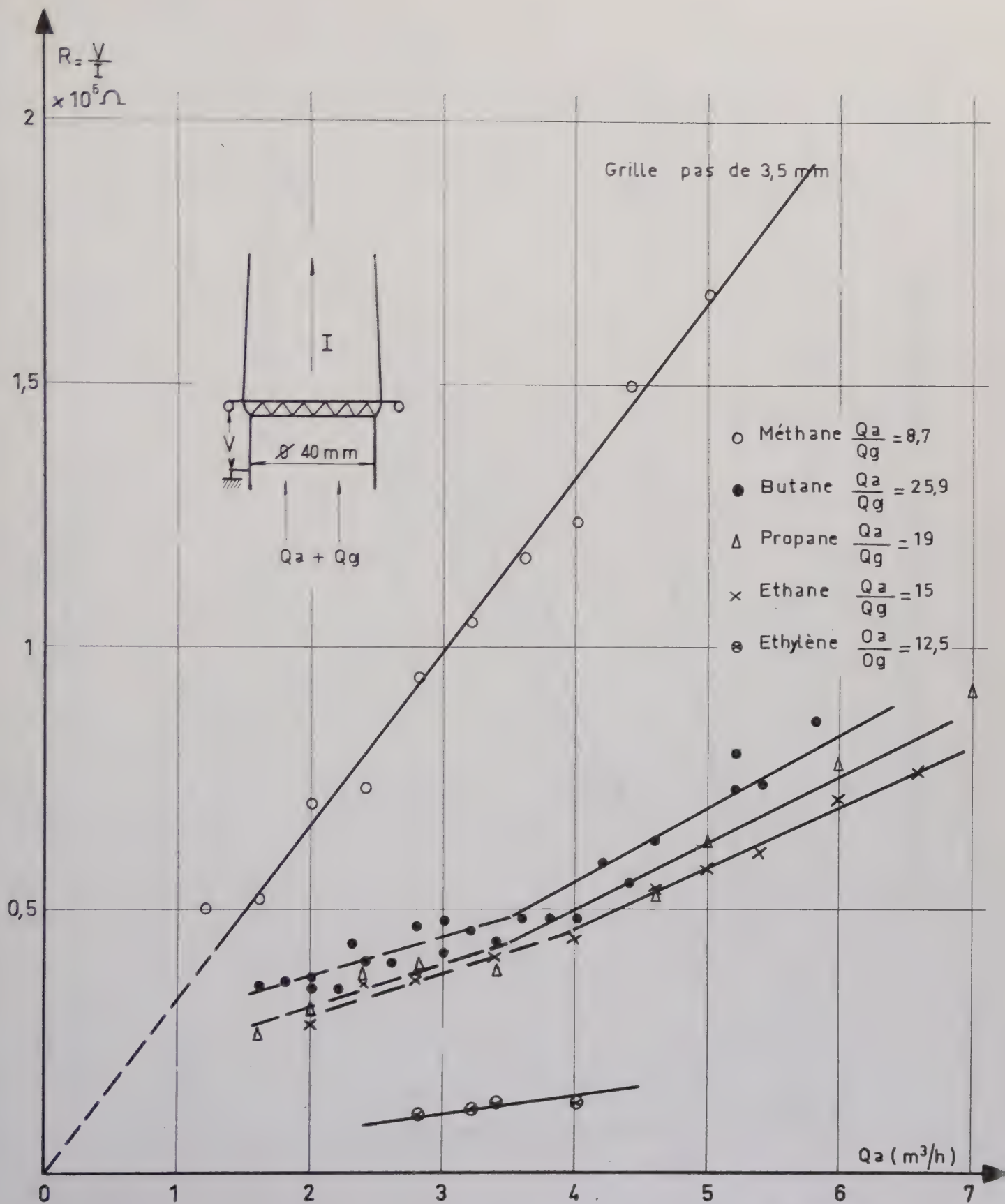
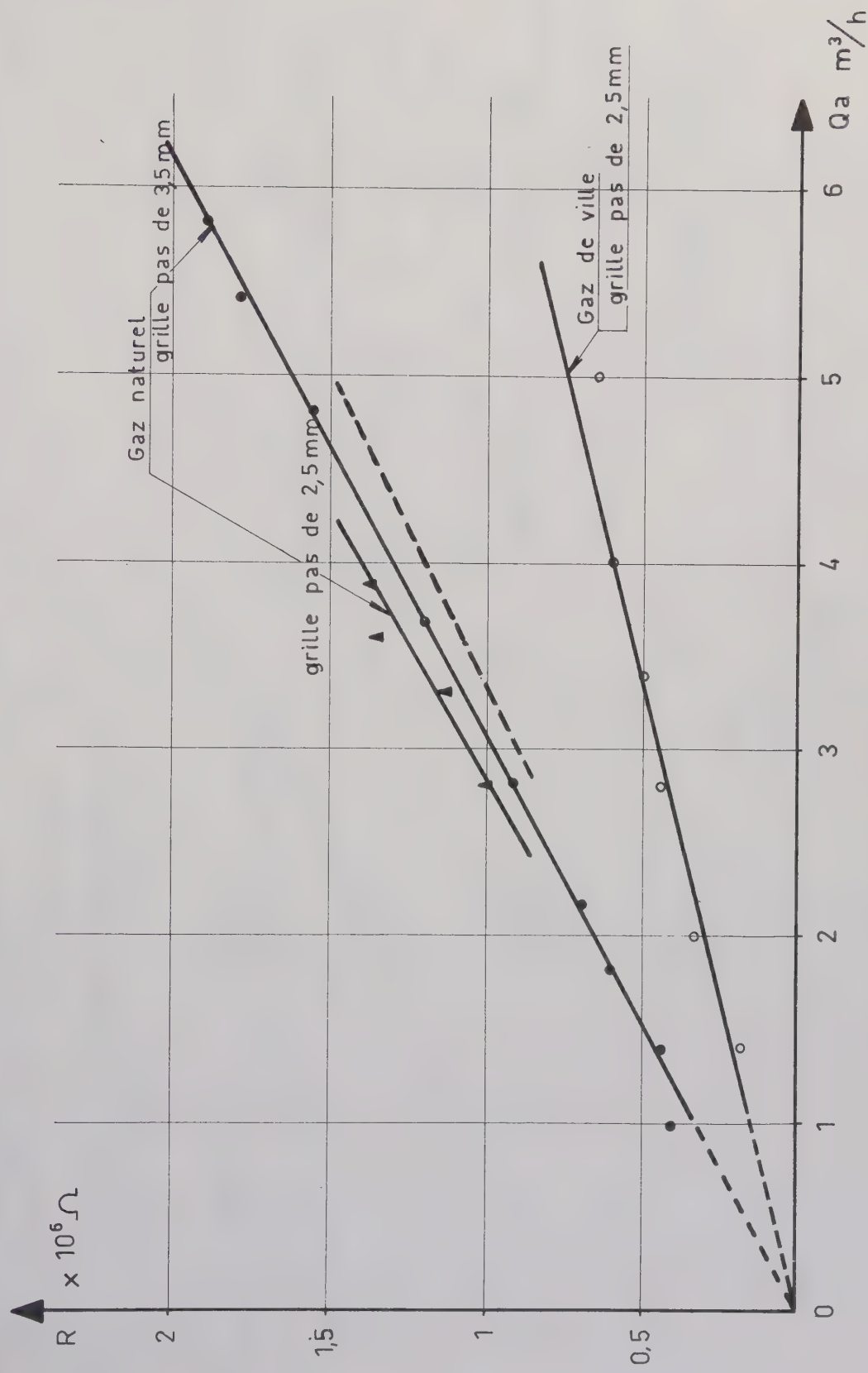


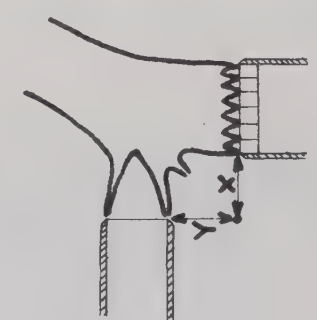
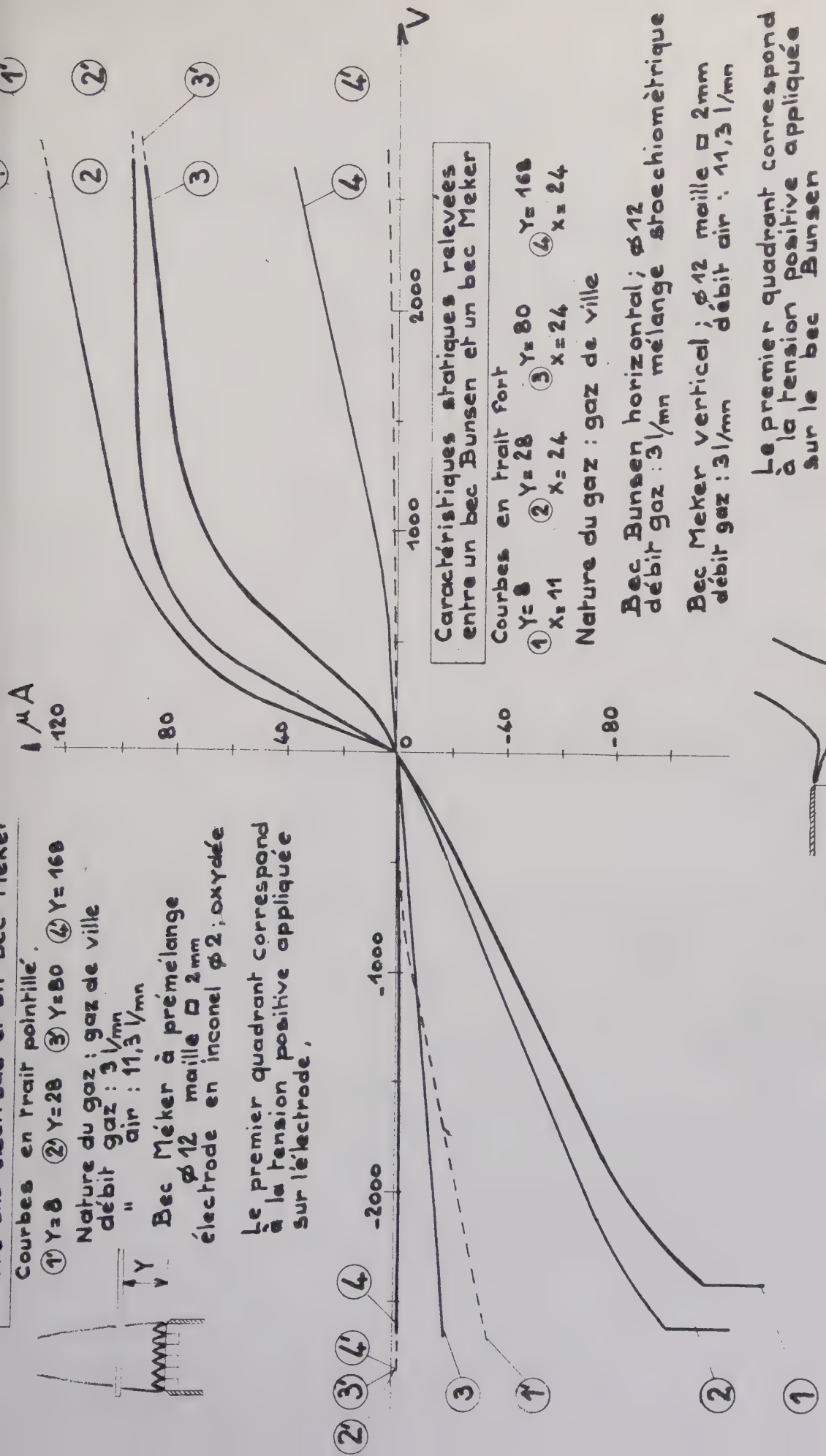
FIG: 3_8

Résistance de la zone de chimi-ionisation en fonction du débit d'air



Debits stoechiométriques - brûleur Meker ($\varnothing 40 \text{ mm}$)

Caractéristiques statiques relevées entre un bec Bunsen et un bec Meker



Le premier quadrant correspond à la tension positive appliquée sur le bec Bunsen

FIG: 3_10

CHAPITRE IV

4. LE CONTACT PLATINE-ELECTRODE

4.1. -Vue d'ensemble sur les phénomènes

L'enregistrement en fonction du temps du courant circulant entre le brûleur Meker et l'électrode rouge, positive, en platine ou en inconel, montre une décroissance lente puis une stabilisation. Le platine a perdu les sels ionisables qui étaient déposés en surface, l'inconel s'est oxydé et a fait de même. Autrement dit, la chute de tension anodique a augmenté avec le temps. Elle est sensible à la température et à la nature de la surface de l'anode.

Au cours de ce chapitre IV, nous allons étudier la chute de tension anodique en fonction du courant et de la température, puis en fonction de l'injection de corps électronégatifs, ce qui nous permettra de démontrer que les variations de courant en fonction du temps et de la température sont dues à l'ionisation positive de surface sur l'anode.

Le chapitre V est l'analyse détaillée de cette ionisation positive de surface en régime permanent, le chapitre VI son étude en régime transitoire.

Auparavant, nous décrirons au début du présent chapitre des expériences originales dont les résultats sont indispensables pour la suite de notre étude : il s'agit de la mesure de l'épaisseur de la gaine thermique entourant l'anode, de la distribution de la densité de courant à la surface de l'anode et dans la flamme, de la densité électronique de la flamme.

4.2. -Structure de la gaine entourant l'électrode cylindrique

4.2I - Mesure directe de l'épaisseur de la gaine thermique

Les mesures optiques se révèlent très difficiles à mettre en oeuvre sur une électrode cylindrique traversant perpendiculairement une flamme cylindrique d'épaisseur optique et de composition variables. L'épaisseur de la gaine thermique étant de l'ordre du millimètre, les visées sont très délicates et imprécises. Nous leur avons préféré, une méthode originale de mesure directe à l'aide d'une sonde.

Une sonde de platine d'aussi petites dimensions que possible, compatibles avec sa tenue dans la flamme, prend une température d'équilibre dans le gaz, fonction de la quantité de chaleur qu'elle reçoit du gaz par convection et conduction et de la quantité de chaleur qu'elle perd

par rayonnement ainsi que par conduction le long du support de sonde. La température de brillance de la sonde peut être mesurée directement au pyromètre monochromatique puis corrigée.

Lorsqu'elle est placée dans la gaine thermique dans une position telle qu'elle gêne le moins possible l'écoulement des gaz autour de l'électrode cylindrique, on constate que sa température est altérée d'une manière très sensible et qu'elle varie très régulièrement depuis le gaz non perturbé jusqu'à l'électrode.

La sonde est constituée par un fil de platine dont l'extrémité a été martelée avec soin sur plusieurs millimètres, de manière à former une lame fine réduite ensuite en largeur par découpage aux ciseaux. Son épaisseur est critique et au-dessous de 5/100 mm, elle fond trop facilement pour être utilisable dans la majeure partie du panache. D'autre part, la visée au pyromètre ne peut se faire correctement sur des largeurs inférieures au demi millimètre. L'extrémité non façonnée du fil de platine de 5/10 mm de diamètre est fixée au bras d'un support à crémaillère, l'extrémité façonnée est pliée à 90 ° de façon à pouvoir être placée parallèlement à une génératrice de l'électrode.

Le support à crémaillère porte un second bras sur l'extrémité postérieure duquel est fixé un comparateur donnant le centième, et dont le palpeur appuie sur l'extrémité du bras portant la sonde.

On déplace la sonde de la pleine flamme vers l'électrode, le contact est déterminé au moyen d'un ohmmètre branché entre sonde et électrode.

Les mesures ont été effectuées pour l'électrode en platine de 2,4 mm de diamètre à différentes températures dans la flamme d'un bec Meker de 40 mm (débit de gaz naturel : $Q_g = 0,3 \text{ m}^3/\text{h}$, débit d'air : $Q_a = 3 \text{ m}^3/\text{h}$), l'épaisseur de gaine étant mesurée sur l'axe de la flamme.

L'électrode perturbant considérablement l'écoulement des gaz, on peut s'attendre à trouver des épaisseurs de gaine différentes selon la situation du plan de mesure par rapport à l'incidence du flux de gaz sur l'électrode.

Les figures 4.1 et 4.2 montrent le profil des températures de brillance de la sonde de 7/100 mm à une hauteur d'électrode $h = 50 \text{ mm}$ et pour diverses températures de celle-ci.

En 4.1 sont représentées les courbes obtenues pour la gaine latérale de l'électrode. Pour la courbe à $T_B = 1400^\circ \text{C}$, l'apparente anomalie de la remontée de la température contre l'électrode est explicable ainsi : en pleine flamme, la température libre de la sonde est de $T_B = 1400^\circ \text{C}$ dans un gaz à 1820°C . En rentrant dans la gaine thermique, celle-ci diminue car le gaz est refroidi par l'électrode à $T_B = 1400^\circ \text{C}$ (température vraie = 1567°C) qui est plus froide que lui. La température libre de la sonde diminue donc, amorçant correctement le bord de la gaine. Près de l'électrode, la sonde est alors soumise à son rayonnement et à la limite, à son contact, elle prend sa température. Le phénomène s'amorce sur la courbe $T_B = 1200^\circ \text{C}$.

En conclusion, il serait illusoire d'essayer d'exploiter les courbes lorsque l'électrode est chaude, dans les quatre derniers dixièmes de mm avant la paroi. Cependant, les mesures sont parfaitement valables pour des distances plus grandes et montrent un phénomène très important : l'épaisseur de la gaine est pratiquement indépendante de la température de l'électrode. Il y a donc variation du gradient thermique dans la gaine en fonction de la température de l'électrode. Pour une hauteur h donnée dans la flamme, les courbes sont à peu près affines par rapport à la température de sonde en pleine flamme prise comme asymptote.

La figure 4.2 montre les courbes obtenues pour la gaine au point d'arrêt. Comme la sonde se trouve sur le trajet des gaz avant leur rencontre avec l'électrode, on l'incline par rapport à la génératrice basse du cylindre et l'on vise son extrémité fine, la plus proche de l'électrode. Les résultats sont en bon accord avec ceux de la figure 4.1, bien que la courbure soit plus accentuée pour les faibles distances de l'électrode, traduisant une épaisseur plus faible que la gaine.

La figure 4.3 montre les courbes obtenues dans la trainée d'électrode (échelle des longueurs plus faible). La gaine est ici très épaisse et la température de l'électrode a une influence très importante en raison de l'effet tourbillonnaire qui se développe derrière les cylindres.

Enfin la figure 4.4 montre l'épaisseur de la gaine latérale en fonction de la hauteur h de l'électrode dans la flamme. On a effectué la correction de la température de brillance de la sonde (facteur d'émission du platine : 0,31), afin d'avoir la température réelle de la sonde,

De plus la courbe supérieure pour $h = 10$ mm donne la température réelle des gaz dans la gaine. L'étalonnage est fait comme suit : connaissant la température de la flamme sur toute la longueur du panache (mesurée par la méthode de renversement des raies du sodium), la sonde est déplacée, en l'absence de l'électrode, dans tout le panache et l'on relève la température de brillance.. On a ainsi une correspondance entre les deux températures (figure 4.5 courbes (3) et (4) que l'on applique à la température de sonde dans la gaine. L'épaisseur de la gaine thermique réelle est donc un peu supérieure à celle que donne la sonde, cependant les propriétés en sont conservées.

En conclusion, l'épaisseur de gaine dont la limite peut être définie comme l'intersection de l'ordonnée de la température libre en pleine flamme avec la droite moyenne de la courbe de décroissance thermique au voisinage de l'électrode à température variable est constante pour une flamme de composition, de vitesse et de débits donnés. Cette épaisseur est d'environ 0,9 mm sur la génératrice d'arrêt, et de 1 mm dans le plan des génératrices latérales. La notion de gaine thermique perd sa signification dans la trainée de l'électrode.

Remarque - L'épaisseur de la gaine au point d'arrêt et l'épaisseur latérale ne varient pratiquement pas pour des diamètres d'électrodes froides compris entre 1,4 mm et 10 mm.

LEWIS et VON ELBE (2) donnent un exemple de gaine thermique autour d'une barre cylindrique de 6,3 mm de diamètre à 1038°C plongée dans un courant laminaire d'air à 66°C . La mesure de l'épaisseur de gaine par interférométrie optique donne 1,25 mm sur la génératrice d'arrêt (de la paroi à l'isotherme 66° non perturbée) pour une vitesse des gaz de 6,60 mètres par seconde.

Nous n'étudierons pas ici la gaine électrique dont l'épaisseur est de l'ordre de la longueur de Debye [3]. Lorsque le champ électrique au voisinage de la surface de l'électrode devient important, cette épaisseur augmente selon des lois encore mal définies.. Ainsi une sonde très négative possède une gaine électrique et un espace sombre parfaitement délimités, tandis qu'autour d'une sonde très positive la frontière de la gaine n'est pas nettement définie [4]. Cette épaisseur peut-être calculée par la résolution du système d'équations régissant la couche limite [20, 21]. Disons simplement ici que l'épaisseur de la gaine électrique est bien inférieure à l'épaisseur de la couche limite tant que la densité électronique est supérieure à 10^{18} é/cm³.

4.22 - Distribution de la densité de courant sur l'anode

La distribution de la densité de courant sur la surface de l'anode n'est pas homogène puisque la température de la flamme est perturbée par la présence de l'électrode et que la densité des porteurs de charges varie lorsqu'on se déplace de l'axe de la flamme à sa périphérie. Or il est nécessaire, notamment pour la détermination de la densité électronique, de connaître la valeur moyenne de la densité de courant sur l'anode en fonction de sa température et de sa hauteur dans le panache..

4.221 - Distribution sur la circonférence de l'anode

On utilise l'électrode rotative (fig 2.3 et 2.4), calée en translation, de façon que la sonde se trouve dans l'axe de la flamme et à une hauteur $h = 25$ mm. La tension appliquée est de + 1000 volts par rapport au brûleur. Sur la figure 4.6 a) sont portées, en unités arbitraires, les densités de courant en fonction de l'angle θ , ayant pour origine la génératrice inférieure du cylindre. La courbe (1) correspond à l'anode froide, la courbe (2) à l'anode chaude à sa température libre de brillance $T_D = 1300^\circ\text{C}$. ($T_D = 1445^\circ\text{C}$). Les gaz tendent à envelopper l'électrode chaude alors qu'ils sont séparés par l'électrode froide ; le phénomène est d'ailleurs visible à l'oeil nu. On peut, à partir des courbes (1) et (2), calculer l'angle moyen sur lequel la densité de courant serait théoriquement constante et égale au maximum qui correspond au point d'arrêt sur la génératrice basse de l'anode..

L'intégration graphique des courbes donne :

- pour l'anode chaude : θ_1 moy = 142°
- pour l'anode froide : θ_2 moy = $77,5^\circ$

Nous ferons intervenir par la suite le rapport de ces deux valeurs :

$$\frac{\theta_1}{\theta_2} = 1,83.$$

Ce rapport tend à diminuer lentement quand on s'élève dans le panache. Pour $h = 100$ mm il est de 1,78. Pour l'ensemble de la flamme, nous prendrons la valeur de 1,80.

Dans une étude similaire pour une électrode cylindrique chaude de 4 mm, KINBARA [5] déduisait la courbe (3), de la fig. 4.6 a) Son intégration graphique donne une valeur moyenne θ_3 moy = 143° , en concordance avec nos résultats.

4.222 - Distribution le long de la génératrice d'arrêt de l'anode

L'électrode à + 1000V est calée en rotation, la sonde étant sur la génératrice basse du cylindre, mais peut se déplacer en translation. Le déplacement transversal de la sonde à travers la flamme est lu sur une règle graduée le long de la crémaillère.

Les lectures du courant de sonde sont faites tous les millimètres en traversant complètement la flamme. On effectue ensuite la moyenne des valeurs de part et d'autre de l'axe pour obtenir les courbes de répartition de la densité de courant, telle que celle qui est montrée sur la figure 4.6 b et les figures 4.7 et 4.8, pour différentes valeurs de la hauteur de l'anode dans le panache et du débit d'air. Ces courbes peuvent être exploitées de deux façons.

- 1° - Elles sont intégrées graphiquement pour obtenir la largeur équivalente de la flamme qui correspond à la valeur maximale du courant sur l'axe.

$$\text{Soit } L_E = \frac{2}{i_0} \int_0^{\infty} f(R) dR$$

où : L_E est la largeur équivalente

i_0 le courant de sonde sur l'axe de la flamme

$f(R)$ le courant de sonde en fonction de la distance R à l'axe

Connaissant cette largeur et l'angle équivalent de l'électrode, calculé précédemment, on en déduit la surface électrique équivalente du cylindre traversant la flamme, pour déterminer la densité de courant sur l'électrode. Cette approximation semble justifiable par le fait que c'est, dans le cas général d'une flamme proche du stoechiométrique, la partie centrale de la flamme qui joue le rôle le plus important et dans laquelle la densité de courant est la plus élevée. La courbe (1) de la figure 4.5 montre la demi-largeur équivalente pour la flamme de gaz naturel :

$Q_g = 0,33 \text{ m}^3/\text{h}$; $Q_a = 3 \text{ m}^3/\text{h}$. Vers le sommet du panache

la largeur équivalente devient supérieure à la largeur visible de la flamme : en effet les réactions de chimiluminescence, vers $h = 200 \text{ mm}$, deviennent très faibles, alors que l'abondance relative des espèces chargées est encore importante dans la zone obscure voisine dont la température est supérieure à 1500°C .

Les profils obtenus pour l'anode froide et l'anode chaude sont à peu près les mêmes, la température de l'électrode n'ayant pas d'influence sur la répartition de la densité de courant dans la flamme.

- 2° - Malgré la distorsion des lignes de courant qui convergent des deux côtés de l'électrode, on peut admettre que la répartition des densités, telle qu'elle est mesurée à l'aide de la sonde, est proportionnelle à la

conductivité de la flamme dans le plan de l'électrode. En effet, comme il existe un gradient important de la densité électronique le long du panache, les deux côtés de la flamme, de part et d'autre de l'électrode, participent peu à la conduction.

Si l'on remplace l'électrode cylindrique par une électrode plane perpendiculaire à la flamme, la répartition du courant de sonde est peu modifiée. On peut le vérifier assez simplement en posant une grille sur l'électrode cylindrique de façon que la sonde soit dans un champ à peu près uniforme.

Connaissant donc la répartition de la densité de courant sur le diamètre de la flamme, on peut calculer la section électrique équivalente de la flamme, lorsqu'elle est soumise à un champ uniforme. Soit :

$$S_E = \frac{2\pi}{i_0} \int_0^{\infty} f(R) \cdot R \, dR$$

où : S_E est la section équivalente

i_0 le courant de sonde sur l'axe de la flamme

$f(R)$ le courant de sonde en fonction de la distance R à l'axe

Les calculs de L_E et S_E ont été effectués sur ordinateur à partir des relevés expérimentaux des figures 4.7 et 4.8. La précision ne saurait excéder 10 %.

On remarquera que la conduction le long des parois de la flamme est loin d'être négligeable et qu'elle persiste pour des taux d'aération supérieurs à l'unité, c'est-à-dire au-delà du stoechiométrique. Cette conduction par les parois est due aux réactions de chimionisation consécutives à la combustion par diffusion avec l'air ambiant. Elle est prépondérante pour les flammes de diffusion et de semi diffusion, dont nous verrons un exemple plus loin. De plus L_E et S_E sont minimaux un peu au-dessous du stoechiométrique pour l'aération correspondant à la conduction maximale.

4.23 - Mesure de la densité électronique dans le panache

4.231 - Principe

La méthode de la chute de tension, la plus simple à mettre en oeuvre sur le plan expérimental, a été utilisée avec succès par PONCELET [15,16] sur des flammes d'hydrocarbures planes, pour l'étude de l'ionisation de la zone de réaction. Elle s'applique très facilement à l'ensemble de la flamme, quelle que soit sa géométrie pourvu que l'on fasse intervenir pour le calcul de la densité de courant la "section électrique équivalente" de la flamme et non la section visible qui n'a, la plupart du temps, aucun rapport avec la précédente.

C'est essentiellement par ce point que notre étude présente un caractère original très important.

La méthode consiste à mesurer la répartition de la chute de tension le long du panache pour un courant faible donné et à en déduire la densité électronique par l'équation de transport.

Dans un champ électrique uniforme E , pas trop élevé, la densité totale de courant j s'écrit : [6]

$$(1) \quad j = eE (n_p \mu_p + n_e \mu_e + n_n \mu_n)$$

E , champ électrique longitudinal

n_p, n_e, n_n , densité des porteurs de charges

μ_p, μ_e, μ_n , leurs mobilités

Les ions positifs sont constitués presque exclusivement d'ions H_3O^+ . Les ions négatifs, OH^- et O^- , sont en abondance faible dans la première moitié de la flamme stoechiométrique et ont une masse voisine de celle de H_3O^+ .

Leurs mobilités relativement à celle des électrons, dans un gaz isotherme, sont inversement proportionnelles à la racine des masses et aux sections de collision avec les neutres [20].

Les rapports des sections de collision étant proches de l'unité, les rapports des mobilités sont voisins de 200. Le courant dû au transport des ions des deux signes est donc négligeable en pratique.

Compte tenu des instabilités de la flamme, la précision des mesures électriques ne dépasse guère 5 % principalement vers le sommet visible du panache ($h = 250$ mm).

La relation (1) se réduit donc à :

$$(2) \quad j = n_e e E \mu_e .$$

4.232 - Mobilité électronique

La littérature donne les valeurs les plus diverses pour la mobilité électronique dans les flammes. Au début du siècle, on a souvent confondu la mobilité électronique avec celle qui était vraiment mesurée et qui est en réalité la mobilité moyenne des porteurs de charge négatifs, comportant une proportion non connue d'ions négatifs [7, 8].

La mesure systématique de la mobilité des porteurs positifs et négatifs dans le panache de diverses flammes montrait, pour les ions positifs une stabilité acceptable sur toute la longueur du panache, alors que la mobilité des porteurs négatifs décroissait de plusieurs milliers de fois depuis la zone de chimionisation jusqu'au sommet visible du panache [5, 9, 10]. Cette décroissance, non justifiée par la variation de la température, permet d'introduire l'hypothèse de la formation des ions négatifs par attachement électronique.

La mobilité électronique définie comme le quotient de la vitesse d'entraînement des électrons dans le gaz par le champ électrique auquel ils sont soumis, diminue lorsque le champ appliqué croît dans de fortes proportions. Pour les champs faibles, jusqu'à quelques volts par cm, elle est constante et peut être calculée avec précision, connaissant la fonction de distribution de la vitesse électronique et les fréquences de collision des électrons avec toutes les espèces existant dans le gaz.

Elle est définie par l'intégrale :

$$(\mu)_e = \frac{4\pi e}{3m_e} \left(\frac{m_e}{2\pi k} \right)^{3/2} \frac{1}{T_e^{3/2}} \int_0^\infty \exp \left(-\frac{m_e v_e^2}{2kT_e} \right) d \left(\frac{v_e^3}{\nu_t} \right)$$

où : m_e , e , v_e sont respectivement la masse, la charge et la vitesse des électrons

T_e leur température supposée égale à celle du gaz en équilibre thermodynamique

ν_t la fréquence totale de collision électron-neutre, obtenue en sommant les fréquences de collision des électrons sur chaque espèce neutre.

Comme la concentration électronique est très inférieure à 10^{14} cm^{-3} , les interactions électrons-électrons et électrons-ions sont négligées.

On a pris pour fonction de distribution des vitesses la distribution de Maxwell.

L.S. FROST [11] donne une expression analytique approchée des fréquences de collision des électrons avec les différentes espèces neutres que l'on rencontre dans les produits de combustion d'une flamme d'hydrocarbure et d'air.

Le calcul de la mobilité électronique pour une flamme de méthane pur ($Q_g = 0,33 \text{ m}^3/\text{h}$) et d'air ($Q_a = 3 \text{ m}^3/\text{h}$) donnée par un bec Meker de $\varnothing 40 \text{ mm}$ a été obligeamment effectué sur ordinateur à notre demande par le Centre de Calcul de l'Institut Français du Pétrole.

Le tableau II donne les résultats obtenus pour la flamme considérée, à des niveaux caractéristiques du panache. Les deux valeurs μ_1 et μ_2 correspondent à une intégration de 0,05 à 1 eV pour la première série, et de 0,05 à 2 eV pour la deuxième. On voit que l'erreur commise en négligeant les électrons d'énergie supérieure à 1 eV est d'environ 5 %. La queue de la distribution n'apporte pas une modification très sensible.

L'erreur la plus importante est, en fait, commise au niveau même de la flamme qui brûle en partie par diffusion sur ses parois avec l'air secondaire. Dans cette région la densité et la température électronique sont plus élevées que sur l'axe pour une flamme au-dessous du stoechiométrique. Compte tenu de la section électrique équivalente de la zone de combustion par diffusion par rapport à la section de la zone centrale, cette erreur peut être évaluée à 10 %, par excès sur l'évaluation finale de la densité électronique.

4.23 - Mode opératoire

On utilise le montage de la figure 2.6 (§ 2.4), dans lequel l'électrode est une grille d'inconel perpendiculaire à la flamme, une tension continue variable est appliquée entre le brûleur et la grille et l'on crée ainsi dans la flamme un champ électrique longitudinal et parallèle à l'axe de la flamme. La sonde (fil de platine rhodié de 5/10 mm traversant horizontalement la flamme) est reliée au voltmètre Lemouzy. On enregistre sur la table X Y en ordonnées le courant traversant la flamme et en abscisses la tension de la sonde par rapport au brûleur jusqu'à une tension de 50 volts, compatible avec l'entrée directe sur lampe électromètre sans diviseur capacitif. Les mesures sont faites de 5 en 5 mm dans le panache et l'on obtient un réseau de courbes tension-courant.

TABLEAU II

h (mm)	10	50	100	150	200
$T(^{\circ}K)$ flamme	2163	2093	2013	1938	1803
μ_{e1} ($m^2/s.v$)	0,6663	0,6515	0,6341	0,6171	0,5845
μ_{e2} ($m^2/s.v$)	0,6900	0,6755	0,6547	0,6349	0,5983
I (μA)	10	10	2	2	2
E (V/cm)	0,7	3	2,3	4	10,7
S_E (cm^2)	9,58	9,28	5,94	3,89	2,50
n_e (cm^{-3})	$1,35 \cdot 10^9$	$3,32 \cdot 10^8$	$1,4 \cdot 10^8$	$1,26 \cdot 10^8$	$7,8 \cdot 10^7$

Extrait des calculs de densité électronique dans le panache d'une flamme de Gaz Naturel ($Q_g = 0,33 \text{ m}^3/h$) et Air ($Q_a = 3 \text{ m}^3/h$). Bec Meker $\varnothing 40 \text{ mm}$

h = distance du point de mesure au brûleur

$T (^{\circ}K)$ = température de flamme à partir de laquelle a été calculée la mobilité électronique en supposant l'équilibre thermodynamique (cf figure 4.7)

μ_{e1} = mobilité électronique obtenue par intégration des énergies entre 0,05 et 1 eV

μ_{e2} = mobilité électronique obtenue par intégration des énergies entre 0,05 et 2 eV utilisée dans le calcul de densité

I = courant total pour lequel sont relevées les chutes de tension à la sonde

$E = \frac{\Delta v}{\Delta h}$ = champ électrique moyen sur 1 cm autour du point considéré

S_E = section équivalente à la hauteur considérée (cf figure 4.5)

n_e = densité électronique sur l'axe du panache (cf figure 4.9)

La densité électronique décroît à peu près comme l'inverse de la distance au brûleur, jusqu'à un coude qui se situe vers une hauteur de 160 mm où la décroissance devient beaucoup plus rapide et est principalement due à la décroissance rapide de la température de la flamme à partir de ce niveau (figure 4.5 - courbe 4). C'est ce qu'accuse également la courbe inverse du champ électrique ; on assiste alors à une plus rapide disparition des électrons, par recombinaison et par attachement.

L'étude, par la même méthode, de la variation de la densité électronique en fonction de la richesse du mélange, pour une hauteur donnée dans le panache, présente de plus grandes difficultés en raison de la variation importante de la section électrique de la flamme lorsque la richesse augmente, et de la variation de la température de flamme donc de la mobilité électronique.

En effet, lorsque le rapport air/gaz diminue la flamme brûle partiellement par diffusion le long de ses parois et l'ionisation augmente fortement dans une zone de quelques millimètres d'épaisseur. Pour une richesse de 1,25 par exemple, la densité de courant à la paroi est aussi forte que sur l'axe, avec un creux marqué entre l'axe et la paroi.

TABLEAU III

Densité électronique dans le panache
 $h = 50 \text{ mm}$; $Q_g = 0,33 \text{ m}^3/\text{h}$ (GN)

Q_a (m^3/h)	T_{F1} ($^{\circ}\text{C}$)	μ_e ($\text{m}^2 \text{ s}^{-1} \text{ V}^{-1}$)	Δh (cm)	Δv (volt)	I (10^{-6} Amp)	S_E (cm^2)	n_e (cm^{-3}). 10^8
2,4	1675	0,638	2	8,2	10	14,2	1,7
2,6	1715	0,647	2	7	10	12,3	2,25
2,8	1785	0,662	2	6,5	10	11,6	2,5
3	1820	0,675	2	6	10	11,5	2,7
3,2	1785	0,662	2	6,2	10	12,2	2,5
3,4	1695	0,643	2	7,3	10	13,4	1,99
3,6	1680	0,639	2	7,6	10	14,4	1,78
3,8	1665	0,635	2	10,2	10	15,1	1,28
4	1650	0,631	2	13,5	10	16,0	0,92

D'autre part, la zone de combustion par diffusion se comporte comme une zone de chimi-onisation et la température électronique augmente (3000 à 4000°K) et le gaz ionisé n'est plus en équilibre thermodynamique dans cette région. On ne peut donc plus effectuer le calcul de mobilité tel qu'il a été exposé au § 4.232.

Il est cependant possible d'obtenir une approximation très correcte pour des rapports air/gaz qui ne s'éloignent pas trop de l'unité.

Le tableau III et la figure 4.10 montrent les résultats obtenus pour la flamme de Meker, à une distance de 50 mm du brûleur, lorsqu'on fait varier le débit d'air. Ces résultats sont en accord avec des résultats antérieurs obtenus par Poncelet et Calcote. [16, 13]
 Le champ électrique a été calculé à partir des trois courbes $I = f(V)$ pour 40, 50 et 60 mm.

Enfin, une dernière série de mesures a été effectuée sur une flamme de diffusion presque pure ($Q_a = 1 \text{ m}^3/\text{h}$, $Q_g = 0,33 \text{ m}^3/\text{h}$)
 La flamme se présente comme un tube de même diamètre que le bec Meker de 40 mm où les cônes bleus ont disparu. Elle s'appuie sur la circonférence du brûleur par une zone très étroite et la résistance de contact brûleur-flamme est très

élevée (environ 20 Mégohms). L'épaisseur de la zone de combustion augmente progressivement avec la distance au brûleur, son épaisseur moyenne jusqu'à $h = 100$ mm est de 3,5 mm. Son épaisseur électrique moyenne est d'environ 2 mm. La chute de tension étant faible, on définira une densité moyenne entre deux niveaux. Le tableau IV donne les résultats obtenus en prenant une mobilité électronique $\mu_e = 0,6 \text{ m}^2 \text{ s}^{-1} \text{ V}^{-1}$, une section électrique $S_E = 0,2 \times \pi \times 4^e = 2,51 \text{ cm}^2$.

La densité électronique diminue très lentement avec la hauteur car il se produit des réactions de formation électronique tout le long du panache, qui est une zone de chimi-ionisation très allongée!

Afin d'avoir un point de comparaison, nous avons également appliqué la méthode de double sonde à cette flamme pour calculer la température électronique, et, la densité ionique à diverses hauteurs. Cette dernière n'est donnée qu'à titre indicatif car on trouve ce que l'on veut par cette méthode appliquée à la pression atmosphérique, en jouant sur les formules utilisées et la grande variété de coefficients correcteurs [12, 13, 6, 14]. Les sondes sont deux fils de platine de $\varnothing 0,5$ mm, traversant la paroi lumineuse de la flamme tubulaire.

Le tableau V est établi en comparaison avec le tableau IV.

On voit que la température électronique est nettement supérieure à la température de flamme, elle croît d'ailleurs avec la hauteur. Au-dessus de $h = 100$ mm, les mesures sont impraticables en raison des turbulences et des volutes de la flamme trop molle.

TABLEAU IV

Méthode de la chute de tensionFlamme de diffusion tubulaireGaz naturel : $Q_g = 0,33 \text{ m}^3/\text{h}$ Air primaire : $Q_a = 1 \text{ m}^3/\text{h}$ $\mu_e = 0,6 \text{ m}^2 \text{ s}^{-1} \text{ v}^{-1} - S_E = 2,51 \text{ cm}^2$

h_{mm}	20 à 40	40 à 80	80 à 100
h_{cm}	2	4	2
V_v	0,75	1,75	1,3
I_{mA}	2,5	2,5	2,5
$n_e \text{ cm}^{-3}$	$2,78 \cdot 10^9$	$2,38 \cdot 10^9$	$1,6 \cdot 10^9$

TABLEAU V

Méthode de la double sondeMême flamme

h_{mm}	20	40	60	80	100
$I \cdot 10^{-9} \text{ A}$	5,1	4,2	4	4,6	4,8
$\left(\frac{I}{T}\right)_0 \cdot 10^{-9} \text{ A/V}$	12,5	8,7	6,8	7,15	6,65
$T_e \text{ K}$	2520	2800	3420	3740	4170
$n_e \text{ cm}^{-3}$	$3,08 \cdot 10^9$	$2,44 \cdot 10^9$	$2,1 \cdot 10^9$	$2,32 \cdot 10^9$	$2,29 \cdot 10^9$

4.3 - Méthode des trois caractéristiques

4.31 - Caractéristiques (V.I.) à anode chaude et à anode froide

Trois zones principales peuvent être distinguées dans le comportement de l'anode en fonction de sa température, lorsqu'elle est portée à un potentiel très positif :

- a) L'anode est à une température inférieure au rouge naissant, elle provoque alors une très forte chute de potentiel
- b) L'anode est à une température de brillance supérieure à ~~1500~~ ⁵⁰⁰°C et la chute de tension anodique est alors faible
- c) L'anode est à une température intermédiaire et la chute de tension anodique est fonction du temps et de son état de surface.

Les états extrêmes (a et b) peuvent être étudiés indépendamment du temps et nous nous y intéresserons en premier lieu. Une caractéristique tension-courant tracée pour l'état (a) sera dite à "anode froide", et pour l'état (b) à "anode chaude". Pour un même courant recueilli par l'électrode, la différence horizontale dans le diagramme (V.I.) entre les deux caractéristiques correspondra à l'effet total de la température, c'est-à-dire à la variation de la chute de tension au niveau de l'anode. Cet effet est variable avec la tension appliquée et sur la figure 4.11 on a porté, à trois échelles dans les rapports 1, 10, 100, sur les deux axes ces caractéristiques de - 1 volt à 2700 volts.

- Pour les faibles tensions (I chaud et I froid, de - 1 à 20 V) l'effet est très faible car les ions négatifs ne jouent pratiquement aucun rôle et les électrons sont nettement excédentaires (quasi neutralité du plasma), la chute de tension est principalement localisée dans l'ensemble de la flamme et particulièrement au contact brûleur-cônes bleus.
- Pour les tensions moyennes (II chaud et II froid, de 25 à 250 volts), la séparation des caractéristiques s'amorce, la saturation apparaissant nettement pour l'anode froide à partir de 100 volts, alors que pour l'anode chaude la chute de tension se trouve principalement dans l'ensemble de la flamme et non dans la gaine d'anode.
- Pour les fortes tensions (III chaud et III froid, de 100 V à 2700 V) on doit distinguer trois zones :

- a) Jusqu'à 1200 V on assiste à la saturation de l'anode froide, alors que pour cette tension la caractéristique à anode chaude s'infléchit, amorçant la saturation de l'ensemble de la flamme et notamment du contact brûleur-cônes bleus, cette saturation se poursuivant pour les tensions plus élevées
- b) Jusqu'à 2200 V on assiste ensuite au phénomène d'avalanche électronique près de l'anode froide
- c) Au-dessus de cette tension, la chute de tension près de l'anode froide devient faible et la caractéristique inférieure tend à rejoindre la caractéristique à anode chaude, puisque le courant d'avalanche se trouve automatiquement limité par la chute de tension dans le reste de la flamme saturée.

Au-delà de ces tensions, les deux caractéristiques se rejoignent et il se produit alors une avalanche au niveau du brûleur, puis un arc entre brûleur et électrode pour des tensions de l'ordre de 10.000 volts.

Quels que soient le type de brûleur, les débits de gaz et d'air et la distance brûleur-anode, l'allure des caractéristiques est la même, aux écarts près entre ces caractéristiques et aux valeurs près des tensions séparant les différentes zones.

4.32 - Exploration de la flamme à la sonde de potentiel

La caractéristique V.I. globale n'est pas susceptible d'apporter des renseignements intéressants sur le comportement de l'anode seule, ou même de toute autre partie de la flamme prise isolément. Il faut séparer les contributions de chaque zone à la chute de tension totale dans la flamme.

Pour cela, la méthode la plus simple consiste à utiliser la sonde de potentiel comme nous l'avons fait au chapitre 3, mais en la plaçant maintenant à très faible distance de l'anode.

Or, dès les premiers essais, nous avons constaté des anomalies très importantes sur les variations du courant traversant le circuit extérieur lorsque la sonde était placée dans la flamme. A titre d'exemple, la figure 4.12 montre les résultats obtenus pour l'anode en platine chaude et froide située à 25 mm du brûleur lorsque la sonde est située à différentes hauteurs dans la flamme. On utilise pour le relevé des caractéristiques statiques le montage de la figure 2.2 et pour le relevé des caractéristiques de chute de tension de sonde le montage de la figure 2.6.

Sur le diagramme de gauche (anode froide), la courbe (4) montre la caractéristique V.I. normale. Lorsque la sonde est placée sous l'anode, à une distance de 0,2 mm, cette caractéristique devient la courbe (3), très distordue et passant même, pour des tensions inférieures à 1000 V au-dessous de la courbe (4). Le phénomène est semblable quoique moins accentué lorsque la sonde est placée au sommet des cônes bleus (courbe (5)).

Cependant la sonde donne des résultats intéressants sur le potentiel de la flamme lorsqu'elle n'est pas placée trop près et sous l'anode froide, notamment près du brûleur (cas de la courbe (1) de l'anode froide et des courbes (1), (2), (3), (4) de l'anode chaude sur la figure 4.16). On constate d'ailleurs que la sonde ne perturbe pas d'une manière appréciable la chute de tension lorsqu'elle est située près de l'anode chaude pour laquelle la chute anodique est faible.

Nous avons mis au point une méthode destinée à isoler la contribution de la gaine d'anode à la chute de tension totale.

4.33 - Tracé des caractéristiques

On enregistre les caractéristiques V.I. pour l'anode en platine rhodié à différentes températures de brillance T_B et pour une variation de la tension de zéro à + 2700 V. Pour les températures intermédiaires, on fait croître la tension très lentement afin d'obtenir la stabilisation du courant pour chaque valeur de la tension. La figure 4.13 donne les courbes obtenues pour une distance brûleur-anode $h = 50$ mm. On trace ensuite une caractéristique supplémentaire en utilisant le mode opératoire suivant : l'anode est retirée de la flamme et refroidie puis badigeonnée avec une solution concentrée de chlorure de sodium. Elle est ensuite chauffée électriquement puis replacée transversalement dans la flamme.

On relève alors la caractéristique V.I. qui accuse bien un courant supérieur à celui obtenu simplement avec l'électrode chaude pour une même tension appliquée (courbe indiquée "1400° + NaCl" sur la figure 4.13).

Que représente cette caractéristique ? Dans la flamme le chlorure de sodium s'évapore progressivement et le sodium est ionisé thermiquement selon la loi de SAHA tout en étant entraîné par le courant gazeux de la flamme. L'épaisseur minimale de la gaine ionisée est située sur la ligne d'arrêt du flux gazeux, sur la génératrice basse de l'électrode. A cet endroit elle est d'environ 0,6 millimètre. Elle reste à peu près constante autour du demi-cylindre inférieur mais à la partie supérieure de l'électrode elle présente une traînée importante. La densité électronique à l'intérieur de cette gaine n'est pas homogène, de la flamme à l'électrode, mais

elle est en moyenne de 10^{13} à 10^{14} électrons par cm^3 , selon la température de la flamme et le niveau du panache où est située l'électrode, ce qui correspond dans tous les cas à une ionisation au moins dix mille fois plus forte que celle de la flamme non ensemencée.

Il n'est donc besoin d'aucune justification supplémentaire pour conclure que la chute de tension pour une même densité de courant dans la gaine ensemencée est alors négligeable.

Pour l'électrode chaude, l'erreur due à la traînée atteint 10 %, . Cependant il faut noter que son effet est diminué du fait que l'ionisation du gaz décroît régulièrement en fonction de la hauteur et que les équipotentielles ne sont pas des cylindres circulaires coaxiaux avec l'électrode, mais sont très déformés vers la partie supérieure de la flamme. La traînée de sodium modifie peu cette déformation. On peut donc admettre avec une bonne approximation que la caractéristique V.I. pour l'électrode ensemencée représente la somme des chutes de tension au niveau du contact brûleur-flamme et dans toute la colonne de gaz jusqu'à la gaine entourant l'électrode.

Les caractéristiques qui nous intéressent ici sont les deux caractéristiques extrêmes à chaud et à froid, ainsi que la caractéristique avec gaine ensemencée.

Pour un courant donné, la chute de tension dans la flamme est constante quel que soit l'état de la gaine.

La figure 4.14 montre en (1) la caractéristique à anode froide, en (2) la caractéristique à anode chaude, en (3) la caractéristique avec gaine ensemencée.

La différence horizontale entre (1) et (3) donne la chute de tension (4) ($A'C' = AC$) en fonction du courant pour l'anode froide. La différence entre (2) et (3) donne la chute de tension (5) ($A'B' = AB$) pour l'anode chaude.

4.34 - Analyse des caractéristiques

La méthode est appliquée à tous les niveaux de la flamme et permet d'obtenir le double réseau des chutes de tension anodique à chaud et à froid en fonction du courant de la figure 4.15

A mesure que l'anode s'élève dans la flamme, les courbes d'anode froide (représentées en traits pointillés) se tassent beaucoup plus rapidement que les courbes d'anode chaude (en traits continus). Dans chaque courbe on reconnaît les zones classiques de la conduction dans les gaz ionisés :

- Une zone de conduction "normale" et linéaire proche de l'origine.
- Une zone correspondant à la saturation de la gaine par les porteurs négatifs.

- Une zone d'avalanche électronique qui, pour des hauteurs faibles, en raison des tensions utilisées, se termine par une zone à pente négative traduisant l'amorçage d'un arc dans la gaine d'anode.

La zone de saturation d'anode froide est, dans l'intervalle de tensions où elle peut-être définie, une parabole en fonction du courant, quelle que soit la hauteur de l'électrode dans le panache. La figure 4.16 montre les droites obtenues en coordonnées logarithmiques tension-courant à partir des courbes de chute de tension pour l'anode froide de la figure 4.15.

L'ensemble est un réseau de droites de pente $1/2$.

Une telle loi de variation est bien conforme aux travaux connus et déjà anciens sur la saturation de THOMSON et de LOEB [8, 17].

Nous reviendrons sur ces courbes au paragraphe 4.35

La zone de saturation d'anode chaude est, en revanche, beaucoup moins bien ordonnée suivant la même loi, comme le montre la fig. 4.17. A la simple saturation électronique, il se superpose ici des phénomènes de conduction ionique complexe et pour les fortes hauteurs, vers le sommet de la flamme la loi de variation tend vers la linéarité.

Le point où la courbe quitte sa tangente (droite de saturation) correspond à la tension de début d'avalanche régie par le premier coefficient de Townsend pour les gaz à la température considérée [14, 17, 18].

La tension d'avalanche est fonction de la distribution thermodynamique du gaz qui est elle-même une fonction exponentielle de la température pour la "queue" de la distribution des particules de forte énergie [19]. Or la température décroît linéairement avec la hauteur dans la portion du panache considérée ($10 < h < 200$ mm). Dans le panache la fonction $V_{\text{avalanche}} = f(h)$ est une exponentielle. La courbe représentative tend, pour les fortes valeurs de h vers une asymptote horizontale dont l'ordonnée est théoriquement égale à la tension d'avalanche dans les gaz brûlés froids pour une distance entre électrodes fictives égale à l'épaisseur de la gaine d'anode. Son tracé en coordonnées semi-logarithmiques (h linéaire, V logarithmique) permet de déterminer la valeur de l'asymptote qui correspond dans le cas présent à une tension de 1625 ± 40 volts.

Compte tenu du fait que le premier coefficient de Townsend est très voisin pour les gaz brûlés et l'air, le champ disruptif est pris égal à 30 000 volts/cm. On en déduit alors l'épaisseur de la gaine d'anode qui est de $0,54$ mm.

Cette épaisseur ainsi calculée correspond à peu près à la

valeur moyenne du profil relevé par la méthode directe de sonde (§ 4.21.)

La température varie à peu près linéairement dans la gaine thermique ainsi que le coefficient de Townsend, si bien que l'épaisseur calculée par tension d'avalanche correspond en gros à une gaine "équivalente" où la température serait constante et égale à celle de la flamme à la hauteur considérée.

A ce stade de la description des phénomènes de conduction au niveau de l'anode, il est temps de nous interroger sur les causes des variations enregistrées entre anode chaude et anode froide.

A priori, il est possible de retenir quatre mécanismes pour expliquer ces effets, quitte à procéder ensuite par élimination expérimentale :

- a/ - Augmentation de la mobilité électronique dans la gaine électrique où la température des neutres et des électrons varie avec celle de l'électrode.
- ab/ - Destruction des ions négatifs formés dans la flamme, par détachement collisionnel thermique ou par photo-détachement, libérant ainsi des électrons secondaires dans la gaine.
- c/ - Emission thermo-électronique de l'anode, produisant des électrons thermiques ayant, soit un effet direct sur la chute de tension, soit un effet indirect par destruction collisionnelle des ions négatifs, libérant également des électrons secondaires.
- d/ - Emission thermique d'ions positifs par l'anode, agissant directement par diminution de la charge d'espace négative ; ces ions positifs étant créés, soit à partir d'éléments piégés dans l'anode, soit à partir de neutres issus de la flamme et dissociés au contact de l'anode incandescente.

Depuis les travaux de MARX et WILSON [7, 8] la littérature s'est considérablement enrichie de résultats expérimentaux et formules théoriques sur la variation de la mobilité électronique en fonction de la température. Il est vrai que sa détermination n'est pas simple et que les résultats peuvent changer du tout au tout lorsqu'on passe d'une flamme à une autre. Un ordre de grandeur pour la gaine d'anode à 1000° K est donné par une interpolation linéaire entre le zéro absolu et les valeurs obtenues aux températures de flamme : 0,6 m²/s.v à 1800° K donne environ 0,35 m²/s.v à 1000° K. Au rouge naissant de l'anode, limite à laquelle les phénomènes de variation de chute de tension anodique commencent à se manifester, on devrait donc avoir une chute de tension en gros deux fois plus grande que ^{lors que} l'anode est amenée vers 1500°C. Les figures 4.11 et 4.15 montrent que ce n'est pas le cas, et que les effets constatés sont beaucoup plus importants. Les expériences du § 4.42 confirment ce faible effet thermique dont nous pourrions cependant tenir compte directement dans des mesures ultérieures.

En conclusion, on peut totalement négliger, pour l'instant, l'effet de la température sur la mobilité des électrons pour expliquer les fortes variations de chute de tension dans la gaine d'anode.

4.35 Destruction des ions négatifs

Les ions négatifs de type OH^- , O^- et O_2^- sont présents en proportion importante dans le panache de la flamme, leur densité relativement aux électrons augmentant avec la hauteur au-dessus de la zone de chimi-ionisation. Ces ions, porteurs d'une seule charge négative, ont une mobilité au moins 200 fois inférieure à celle des électrons et très proche de celle des ions positifs. Leur participation à la conduction parallèlement aux électrons est parfaitement négligeable. Au contraire, outre les ions négatifs formés par chimi-ionisation dans la région chaude de la flamme, il s'en forme en permanence dans le panache dont la température décroît régulièrement, par attachement électronique sur des radicaux OH ou des atomes d'oxygène, selon la loi de SAHA. Ce mécanisme est une des causes de la diminution de la densité électronique et, de ce fait, il diminue la conductivité. Il est relativement important puisque des chercheurs comme A. VAN TIGGELEN admettent que les charges négatives résiduelles au sommet du panache sont presque exclusivement constituées par des ions négatifs [24] (voir remarques).

La disparition des ions négatifs de la flamme peut-être attribuée aux phénomènes suivants [19, 25] :

- Recombinaison avec les ions positifs
- Diffusion hors de la flamme
- Détachement thermique
- Photodétachement
- Détachement catalytique
- Détachement au contact d'un conducteur
- Détachement par collision ion négatif-électron

Le détachement catalytique peut se produire au niveau d'une couche d'oxyde ou au contact du métal, mais la chute de tension entrant en jeu est de l'ordre du volt : l'électron formé pénètre directement dans le métal ou l'oxyde et ne peut donc participer à la conduction dans la gaine électrique qui a été traversée par l'ion négatif incident.

Le détachement thermique, selon la loi de SAHA, se produira si la température du gaz croît dans la gaine au-delà de sa valeur dans la flamme à la lisière de la gaine. Or, même pour une température extrême de l'électrode de platine de 2000°K , il faut atteindre une hauteur de 125 mm dans le panache pour que la température de flamme descende à cette valeur. Au-dessus, les écarts sont faibles et ne sauraient justifier un détachement important. Cependant, les phénomènes observés commencent au rouge naissant.

L'hypothèse du photodétachement est très séduisante a priori, car elle fait intervenir le rayonnement de l'électrode. Les ions négatifs incidents sont pris dans le rayonnement de l'anode incandescente et peuvent ainsi être dissociés en un neutre et un électron par un photon incident suffisamment énergétique.

Or, le seuil de photodétachement des ions O^- et OH^- les plus abondants dans le panache est respectivement de 1,5 eV et 1,78 eV ; ce qui correspond au rouge et au proche infrarouge. Les sections efficaces de photodétachement de ces deux ions s'élèvent très rapidement au-delà du seuil, pour des énergies croissantes, et se fixent à $6,3 \cdot 10^{-18} \text{ cm}^2$ et $11 \cdot 10^{-18} \text{ cm}^2$ respectivement [26, 27, 28, 29]. La présence et le photodétachement de O_2^- sont négligeables.

Tout dépend donc de l'énergie rayonnée par l'anode. Pour une température de brillance de 1400°C l'énergie totale rayonnée par l'anode de platine est d'une dizaine de watts. L'énergie lumineuse disponible en photons d'énergie supérieure au seuil et se dirigeant vers le brûleur, c'est-à-dire vers les gaz incidents, n'est pas supérieure au watt. Calculons donc la probabilité de photodétachement d'un ion dans l'hypothèse la plus simple d'une lumière monochromatique [19].

La probabilité P est le rapport des courants électroniques j_e dû à la dissociation et ionique j_n incident

$$P = \frac{j_e}{j_n} = k_1 \frac{I}{h\nu} \frac{\sigma}{v_i}$$

où k_1 est une constante géométrique

I est l'intensité lumineuse de la radiation

$h\nu$ l'énergie du photon

v_i la vitesse de l'ion dans la zone de réaction

σ la section efficace de photodétachement

Nous choisirons les valeurs numériques les plus favorables

$$k_1 = 2.10^{-2} \text{ mètre}$$

$$h\nu = 2 \text{ eV} = 2 \times 1,6.10^{-19} \text{ Joule}$$

$$I = 1 \text{ watt}$$

$$\sigma(0^-) = 6,3.10^{-18} \text{ cm}^2 = 6,3.10^{-22} \text{ m}^2$$

$$v_1 = 6 \text{ m/s}$$

$$P = \frac{2.10^{-2} \times 1 \times 6,3.10^{-22}}{3,2.10^{-19} \times 6} = \boxed{6,5.10^{-4}}$$

La probabilité de détachement par les photons rayonnés par l'anode est donc ridiculement faible pour l'ion O^- , elle est le double pour OH^- .

Il serait donc nécessaire de disposer d'énergies lumineuses de l'ordre du kilowatt pour que l'effet commence à se faire sentir, mais entre temps il se produirait quantité de phénomènes parasites comme nous avons pu le constater en éclairant extérieurement la flamme sous l'anode froide avec deux lampes de 500 watts placées de part et d'autre de l'anode : la chaleur émise dilate les gaz et provoque des courants d'air périphériques qui ont pour effet de diminuer le courant recueilli par l'anode lorsque la flamme est éclairée.

Cette hypothèse que nous avons présentée tout d'abord comme possible [30] doit être définitivement abandonnée. On se reportera d'ailleurs aux conclusions des expériences du § 4.42 qui prouvent clairement la nullité de l'effet du rayonnement de l'anode sur les ions négatifs.

Le détachement par collision ion-électron du type ($eI/ee\ 0$) doit également être envisagé sous l'angle quantitatif. Les électrons doivent posséder une énergie supérieure à l'énergie verticale de détachement qui peut être prise égale à l'énergie de seuil des photons dans le cas du photodétachement, soit 1,5 et 1,78 eV. Pour un électron thermique, cette énergie est énorme et dans un gaz à 2000°K elle ne peut correspondre qu'à la queue de la distribution, Maxwellienne ou non. L'électron incident ne peut provenir de la flamme où il règne un équilibre entre les ions négatifs les neutres et les électrons. Le champ électrique qui accélère les électrons au voisinage de l'anode communique à l'électron incident une énergie suffisante, mais elle se manifeste au niveau

de l'avalanche électronique comme l'ionisation des neutres. Un tel mécanisme exclut l'effet de température de l'anode. Il reste une possibilité contenue dans le mécanisme C) : une partie des électrons thermiques émis par l'anode incandescente pourrait quitter celle-ci malgré le champ électrique opposé. Ces électrons thermiques très énergétiques heurteraient les ions négatifs présents dans la gaine, provoquant leur détachement. Une telle hypothèse ne peut être retenue en raison de la très faible proportion d'électrons émis par l'anode, la densité des neutres étant telle qu'ils absorbent immédiatement l'énergie de ces électrons.

D'autre part, toujours dans l'hypothèse du mécanisme C), les électrons thermiques ne peuvent **pas** être pris en compte pour augmenter la conductivité radiale de la gaine électrique puisqu'ils effectuent dans le champ électrique un trajet aller et retour dont l'effet global est théoriquement nul. Leur présence ne peut même qu'aggraver la situation, puisqu'elle augmente la charge d'espace négative, donc la chute de tension.

En conclusion, nous ne pouvons retenir valablement aucun des mécanismes a) b) et c) pour expliquer les effets d'anode chaude. Ceci n'exclut pas que les ions négatifs aient un rôle à jouer dans ces phénomènes comme nous le montrerons par la suite.

REMARQUE I

La masse des ions négatifs et des ions positifs étant très voisine et le rapport de leurs mobilités proche de l'unité on admet aisément que les phénomènes de conduction sont symétriques au niveau d'une électrode lorsqu'on inverse la tension pour peu que le plasma soit neutre (égalité des charges positives et négatives).

Si l'on trace la caractéristique V.I., entre brûleur et électrode froide de part et d'autre de l'origine et pour des tensions d'une centaine de volts à des hauteurs de plus en plus grandes au-dessus du sommet de la flamme, on voit la branche négative de la caractéristique (électrode positive) s'aplatir beaucoup plus vite que la branche opposée (collection des ions positifs par l'électrode devenue négative). On atteint ainsi une hauteur à laquelle la caractéristique est symétrique et quasi linéaire.

Pour notre flamme de gaz naturel (0,33 m³/h) et air (3 m³/h) la hauteur correspondante au-dessus du brûleur est de 1 mètre. Les gaz brûlés sont à une température de 80°C et pour 500 volts le courant est de $2,6 \cdot 10^{-9}$ A. La caractéristique étant linéaire jusqu'à 1200 volts.

Si l'on élève encore l'électrode on constate, comme il fallait s'y attendre, que la caractéristique reste symétrique, bien que le courant diminue encore du fait de la recombinaison ion positif-ion négatif ainsi que de l'accroissement de la distance. Il n'est évidemment plus possible de définir correctement une gaine électrique et d'évaluer la proportion des ions négatifs par rapport aux électrons au-dessous de cette hauteur dans les gaz brûlés.

Une méthode de mesure de la densité électronique dans une flamme a été mise au point par S. KLEIN [31] sur le même principe : l'injection dans la flamme d'un gaz électronégatif comme le chlore provoque la disparition des électrons par attachement. Il suffit donc d'injecter du chlore en traçant une caractéristique de sonde, en courant continu ou alternatif, en quantité telle que les deux branches de la caractéristique soient symétriques. La relation entre le débit de chlore et la densité électronique est déterminée par étalonnage sur une flamme connue.

REMARQUE II

L'étude des mobilités des espèces chargées nous a conduit à certaines considérations sur les caractéristiques V.I. La famille des courbes de chute de tension dans la gaine d'anode chaude et froide de

la figure 4.15 peut être complétée par le relevé des caractéristiques inverses pour les mêmes hauteurs du tube de platine dans la flamme, le brûleur devenant l'anode. Dans ce cas, la mobilité des ions positifs étant faible, la chute de tension dans la gaine électrique entourant la cathode froide est beaucoup plus forte que dans la flamme pour une densité de courant donnée.

Si l'on effectue le rapport des courants de saturation des ions positifs I_+ et des charges négatives I_- pour une même tension appliquée à l'électrode mais de signe contraire dans les deux cas, on obtient le rapport des mobilités des espèces chargées des deux signes. Il est certain que la mobilité ionique principalement n'est pas constante dans la gaine froide mais nous avons ainsi un ordre de grandeur intéressant. Le tableau VI suivant donne ce rapport

$$\frac{I_-}{I_+} \sim \frac{\mu_-}{\mu_+}$$

pour différentes valeurs de h et des tensions de 500 et 1000 V appliquées à la gaine d'électrode froide.

TABLEAU VI

h cm	I_+ μA	I_- μA	I_-/I_+		I_+ μA	I_- μA	I_-/I_+
10	5,5	665	121		10,5	740	70,5
20	1,85	384	207		3,6	685	190
35	0,82	175	212		1,32	270	204
50	0,5	110	220		0,75	145	193
75	0,3	62,5	208		0,41	82,5	200
100	0,21	45	214		0,27	55	204
125	0,17	25	147		0,205	32,5	158
150	0,14	15	107		0,165	22	133
175	0,12	7,5	62,5		0,145	12	83
200	0,105	5	50		0,132	7,5	57
250	0,095	2	21				

500 V
1 000 V

Pour les faibles hauteurs inférieures à 20 mm la variation de la mobilité électronique avec le champ électrique n'est pas identique à celle des ions positifs. Entre 20 et 100 mm on obtient des valeurs de

$\frac{\mu_-}{\mu_+}$ à peu près constantes à 10 % près, ordre de grandeur des erreurs cumulées dans les mesures. Cette valeur de 200 correspond bien à la racine du rapport des masses de l'électron à l'ion positif H_3O^+ , la valeur exacte étant $\sqrt{1830 \times 19} = 187$. Au-dessus de 100 mm, la présence des ions négatifs se fait sentir. A la limite le rapport tend vers 1 dans les gaz brûlés mais alors la gaine n'est plus définissable.

On peut évaluer un ordre de grandeur du rapport des concentrations des ions négatifs et des électrons à partir de ces résultats, moyennant certaines hypothèses simplificatrices. Avec les définitions du paragraphe 4.231, on peut écrire les équations de transport dans la gaine électrique où règne la séparation des charges de signe opposé.

A la lisière de la gaine d'anode : $\mu_e n_e + \mu_n n_n \sim I_-$

A la lisière de la gaine de cathode lorsqu'on inverse la tension, et pour une même valeur absolue : $\mu_p n_p \sim I_+$

Effectuons le rapport des deux relations en nous souvenant que $n_p = n_e + n_n$ à une hauteur donnée et que $\mu_p \approx \mu_n$:

$$\frac{\mu_e}{\mu_n} \frac{n_e}{n_e + n_n} = \frac{I_-}{I_+} (n_e + n_n)$$

Appelons : $\frac{\mu_e}{\mu_n} = m \approx 200$ et : $\frac{I_-}{I_+} = r$

Il vient : $m n_e + n_n = r n_e + r n_n$

d'où :

$$\frac{n_n}{n_e} = \frac{m - r}{r - 1}$$

Appliquons cette relation au sommet du panache :

$$h = 200 \text{ mm} ; r = 50 ; \frac{n_n}{n_e} = \frac{200 - 50}{49} = 3$$

$$h = 250 \text{ mm} ; r = 20 ; \frac{n_n}{n_e} = \frac{200 - 21}{20} = 9$$

Au sommet visible du panache de notre flamme particulière il reste donc un peu plus de 10 % d'électrons par rapport aux ions négatifs. Ces chiffres varient très vite avec la nature du gaz, le type de flamme et son aération. Ces résultats sont donc globalement en accord avec ceux énoncés par VAN TIGGELEN.

4.4. - Injection de gaz électronégatifs

Afin de préciser le rôle des ions négatifs dans les phénomènes de polarisation d'anode, il suffit de les provoquer artificiellement en les accentuant au maximum par l'injection sous l'anode de gaz possédant une grande affinité électronique, comme les halogènes et leurs hydrures.

4.41 - Tracé des caractéristiques Tension-Courant

Comme la disposition de l'électrode en travers de la flamme se prête mal à une injection par un bec unique, le tube de platine est cintré pour que ses deux extrémités soient du même côté de la flamme, et l'une au-dessus de l'autre. La moitié supérieure étant dans le sillage de la moitié inférieure, elle ne joue aucun rôle électrique (fig 2.2. et 4.18)

L'injection du gaz électronégatif se fait au moyen d'un tube de platine dont l'extrémité évasée arrive sous l'anode, au bord du panache, de façon à ne pas perturber la flamme. Les halogènes réagissant avec les gaz de la flamme en donnant une émission lumineuse caractéristique il est aisé de régler la position de l'injecteur et son débit pour que toute l'anode soit baignée. On conviendra de mesurer la température de l'électrode au coude inférieur qui est sa partie la plus chaude. Avant l'injection, on relève les trois caractéristiques classiques anodes froide, chaude, chaude + NaCl, de façon à posséder la base à partir de laquelle seront faites les comparaisons. On injecte alors du chlore, obtenu par réaction de l'acide chlorhydrique sur le bioxyde de manganèse, et l'on relève les caractéristiques d'anode froide et d'anode chaude. Cl₂ est alors remplacé par HCl, obtenu par distillation d'acide chlorhydrique fumant, et l'on relève également les deux caractéristiques extrêmes. Figures 4.19 (0 - 400 V) et 4.20 (0 - 2700 V).

4.42 - Analyse des caractéristiques

On constate un effondrement des caractéristiques d'anode froide en présence de Cl₂ ou de HCl. L'affinité électronique des deux gaz étant très grande, la quasi totalité des électrons libres de la flamme qui se trouvent sur le passage du jet de gaz est attachée pour donner des ions Cl⁻ très stables. La conduction devient presque exclusivement ionique, ce que l'on vérifie d'ailleurs en inversant la tension, (l'anode devenant cathode) le courant inverse est à peu près égal au courant direct, l'écart étant dû à une faible proportion d'électrons gagnant l'anode par l'extérieur du jet de gaz, sur le bord de la flamme. L'attachement semble plus important avec HCl, mais on ne peut se prononcer sur ce point car le débit d'injection, ne peut-être mesuré dans un rotamètre classique résistant mal à l'action des halogènes.

Si l'on chauffe l'anode, le courant n'augmente que très faiblement. Compte tenu de la variation de la répartition de la densité de courant sur l'électrode (§ 4.221) l'augmentation réelle est nulle ou du moins très faible et n'est due qu'au simple accroissement

de la mobilité des électrons dans la gaine thermique, plutôt qu'à un processus quelconque de destruction des ions négatifs.

Si l'on poursuit le tracé des caractéristiques pour les fortes tensions, on arrive très rapidement à la zone d'avalanche électronique dans l'épaisseur de la gaine du gaz injecté, la chute de tension dans cette gaine devient nulle comme on peut le vérifier par le parallélisme entre cette portion des caractéristiques avec la caractéristique de gaineensemencée, tracée initialement.

Dans cette région d'avalanche les caractéristiques d'anodes chaude et froide restent parallèles, ce qui confirme encore le simple effet thermique dû au chauffage de l'anode, qui augmente la mobilité des porteurs négatifs, donc diminue la tension d'avalanche, sans autres phénomènes secondaires.

Voici maintenant l'expérience capitale. L'injection de gaz électronégatif est coupée et, pour plus de sécurité, l'injecteur en platine est déplacé hors de la flamme. On trace la caractéristique d'anode froide qui se confond parfaitement avec celle qui avait été obtenue avant injection et montre la collection normale des électrons se trouvant dans la flamme.

On trace ensuite la caractéristique d'anode chaude à $T_B = 1445^\circ\text{C}$, ($T_{\text{réelle}} = 1625^\circ\text{C}$) qui, au lieu d'être confondue avec celle que l'on avait obtenue avant l'injection, est à peine supérieure à la caractéristique d'anode froide. L'expérience complète reprise une dizaine de fois, à des températures différentes, donne toujours les mêmes résultats.

L'anode a subi une transformation irréversible et reste bloquée à chaud, même à la limite de fusion du platine. Comme nous le verrons dans les paragraphes suivants, ce blocage est en fait une inhibition par les gaz électro-négatifs absorbés.

Les conséquences de cette expérience sont les suivantes :

- 1°) La diminution à chaud de la chute de tension dans la gaine d'anode non bloquée ne peut être attribuée qu'à une émission thermique de l'anode, soit sous forme d'ions positifs, soit sous forme de neutres s'ionisant dans la gaine.

2°) La très faible augmentation du courant avec anode bloquée chaude prouve :

- a) - que cette augmentation n'est pratiquement due qu'à la variation de la mobilité électronique dans la gaine thermique, ce que l'on savait déjà par les expériences à température d'anode plus basse et sans injection de chlore.
- b) - que l'attachement électronique pour donner des ions négatifs dans la gaine thermique froide est négligeable.
- c) - que la destruction des ions négatifs présents dans la gaine, par photodétachement sous l'influence du rayonnement de l'anode, est inexistante, l'énergie rayonnée étant trop faible.
- d) - que le courant collecté n'est dû qu'aux charges négatives présentes dans la flamme, pour l'anode froide.

Ainsi le problème se trouve parfaitement délimité.

Nous devons étudier les deux phénomènes suivants :

- 1°) Nature et origine des ions positifs présents à chaud dans la gaine électrique. (Emission thermique et de champ par l'anode, ions métalliques ou provenant du dégazage du métal).
- 2°) Inhibition de l'émission thermoionique de l'anode par les corps électronégatifs (éléments tels que les halogènes et l'oxygène, composés tels que l'acide chlorhydrique et radical OH, ions négatifs tels que Cl^- , OH^- , etc...), en étudiant la variation de ce phénomène dans le temps, et en fonction des autres paramètres physiques et chimiques.

4.43 - Effets des autres gaz

Des expériences semblables ont été menées avec le Brome et l'acide bromhydrique. Bien que plus délicates qu'avec

...

Cl_2 et HCl en raison de la densité des gaz et de leur point de condensation plus bas, les résultats sont identiques à ceux obtenus avec les gaz précédents aux erreurs de mesure près. Par la suite, les expériences seront menées avec le chlore.

Nous avons procédé à l'injection d'oxygène, d'air et d'hélium dans les mêmes conditions que pour les halogènes. Dans la flamme de l'expérience, légèrement au-dessous du régime stoechiométrique, l'air a une faible influence, tendant à augmenter légèrement le potentiel d'avalanche de la caractéristique d'anode froide, alors que les halogènes le diminuent fortement. L'oxygène pur diminue légèrement le courant de saturation. L'hélium, n'a aucun effet, même du point de vue de la perturbation aérodynamique de la flamme, sur le courant enregistré.

On peut donc négliger totalement les perturbations mécaniques dues à une injection de gaz sous l'anode qui pourraient avoir un rôle à jouer dans la modification des caractéristiques enregistrées avec les halogènes.

4.44 Action du chlore sur les autres types d'électrodes

Afin de confirmer ces phénomènes d'inhibition nous avons procédé aux mêmes essais avec une électrode en inconel oxydé et une électrode en alumine frittée.

- L'inconel oxydé se comporte différemment du platine. Les expériences sont menées sur un tube d'inconel de $\varnothing$ 2,5 mm traversant la flamme et soumis à un jet balayant de chlore. En premier lieu, l'oxyde complexe semble être attaqué par Cl_2 , ou HCl formé par réaction dans la flamme. L'action inhibitrice est plus lente que sur le platine et ne peut être observée au-delà d'une température de brillance de 1200°C , car le surchauffage de l'électrode provoque une dilatation qui entraîne le craquellement de la couche d'oxyde.

Cette action progressive est mise en relief par des relevés successifs de caractéristiques espacés de 5 à 10 minutes (figure 4.21). Les courbes tracées avec injection de chlore montrent une saturation normale, comparable à celle obtenue pour le platine, mais terminée par un claquage instable de la couche d'oxyde, accompagné d'une avalanche dans la gaine d'anode. Par contre, à la même température ($T_B = 1150^\circ\text{C}$), la caractéristique d'anode bloquée sans injection de chlore est régulière et parallèle à la caractéristique froide. La caractéristique inverse à 1150° comparée à la caractéristique de cathode froide montre, comme pour le platine, une très importante diminution de l'émission thermoionique.

- L'anode en alumine frittée est constituée par un tube de $\varnothing$ 6 mm ayant une épaisseur de paroi de 0,5 mm ; elle est refroidie par un courant d'air intérieur, le courant électrique est collecté par un fil de platine enroulé en spirale dans ~~le~~ tube.

Lorsque le tube est froid, le courant est très faible. Lorsque le tube est chauffé, vers 900°C, par la flamme, on observe un phénomène dû à la présence de sodium dans l'alumine frittée : un séjour prolongé du tube dans la flamme provoque l'évaporation des alcalins piégés sur une faible épaisseur, et au bout de 5 à 6 heures l'émission du sodium n'est plus visible. Si l'on applique alors une tension positive de 1000 volts, par exemple, sur le tube, on assiste à une nouvelle émission de sodium très abondante, mise en évidence par la coloration de la flamme. Cette émission disparaît lentement si l'on supprime la tension.

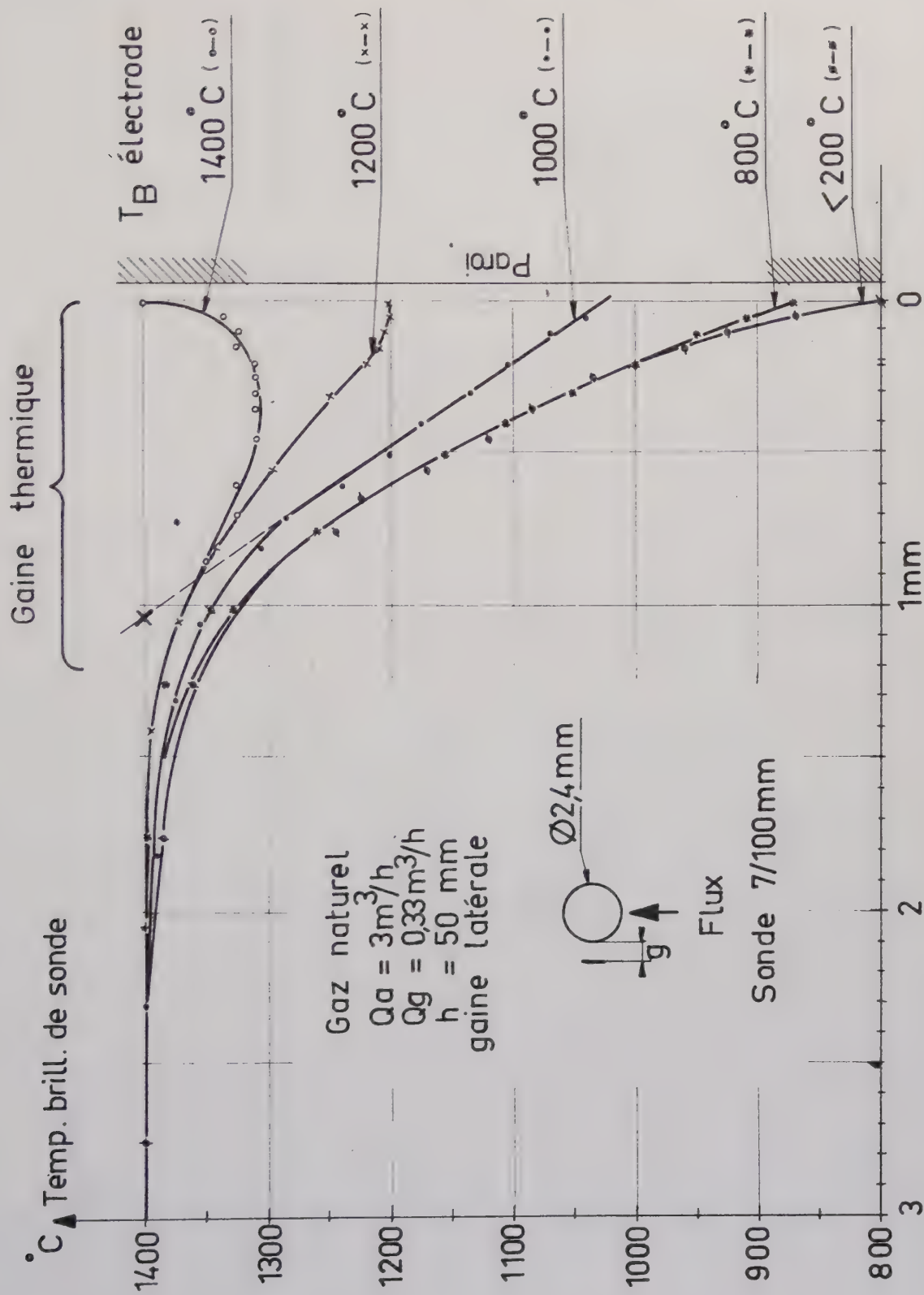
Ce phénomène de migration du sodium dans la paroi du tube sous l'influence du champ électrique est gênant pour la conduite des mesures puisqu'il correspond à un flux d'ions positifs engendrant un courant électrique de même sens se superposant au courant provoqué par les électrons venant de la flamme. Il est pour tant la visualisation des phénomènes d'ionisation étudiés dans le chapitre V.

L'injection de chlore au-dessous de l'anode chaude en alumine frittée n'a pratiquement aucun effet sur le matériau lui-même ; lorsque l'injection est supprimée, le courant reprend immédiatement sa valeur.

Il ne semble donc pas que le chlore forme avec l'alumine un composé stable et électronégatif, comme ce fut le cas dans les expériences précédentes, avec la platine et l'inconel ou son oxyde.

4.45 Blocage de l'émission cathodique

Afin d'apporter une vérification directe au phénomène d'inhibition de l'émission thermoionique, il suffit de relever la caractéristique inverse, l'électrode de platine devenant alors cathode. La cathode froide, n'est pas émissive et le courant correspond à la seule collection des ions positifs. Lorsque la cathode neuve est chauffée, il s'ajoute à la composante du courant due aux ions positifs le courant d'émission électronique qui croît exponentiellement avec la température. Après blocage de la cathode par une injection de chlore l'émission électronique devient très faible, la caractéristique étant à peine supérieure à celle obtenue avec la cathode froide. Ces phénomènes vont être repris quantitativement au chapitre suivant. Il resterait à analyser ici l'attaque chimique du platine par les halogènes telle qu'elle est décrite par PASCAL. [32, 33]. Nous retiendrons simplement qu'elle est de deux ordres : action inhibitrice sur l'émission thermoionique et attaque du platine en surface, modifiant ses facultés d'adsorption pour les autres gaz et les métaux alcalins.



Gaine thermique

$^\circ\text{C}$ ▲ Temp. brill. de sonde

T_B électrode

1400°C (o-o)

1200°C (x-x)

1000°C (.-.-)

800°C (*-*)

$< 200^\circ\text{C}$ (---)

1mm

2

3

FIG: 4-1

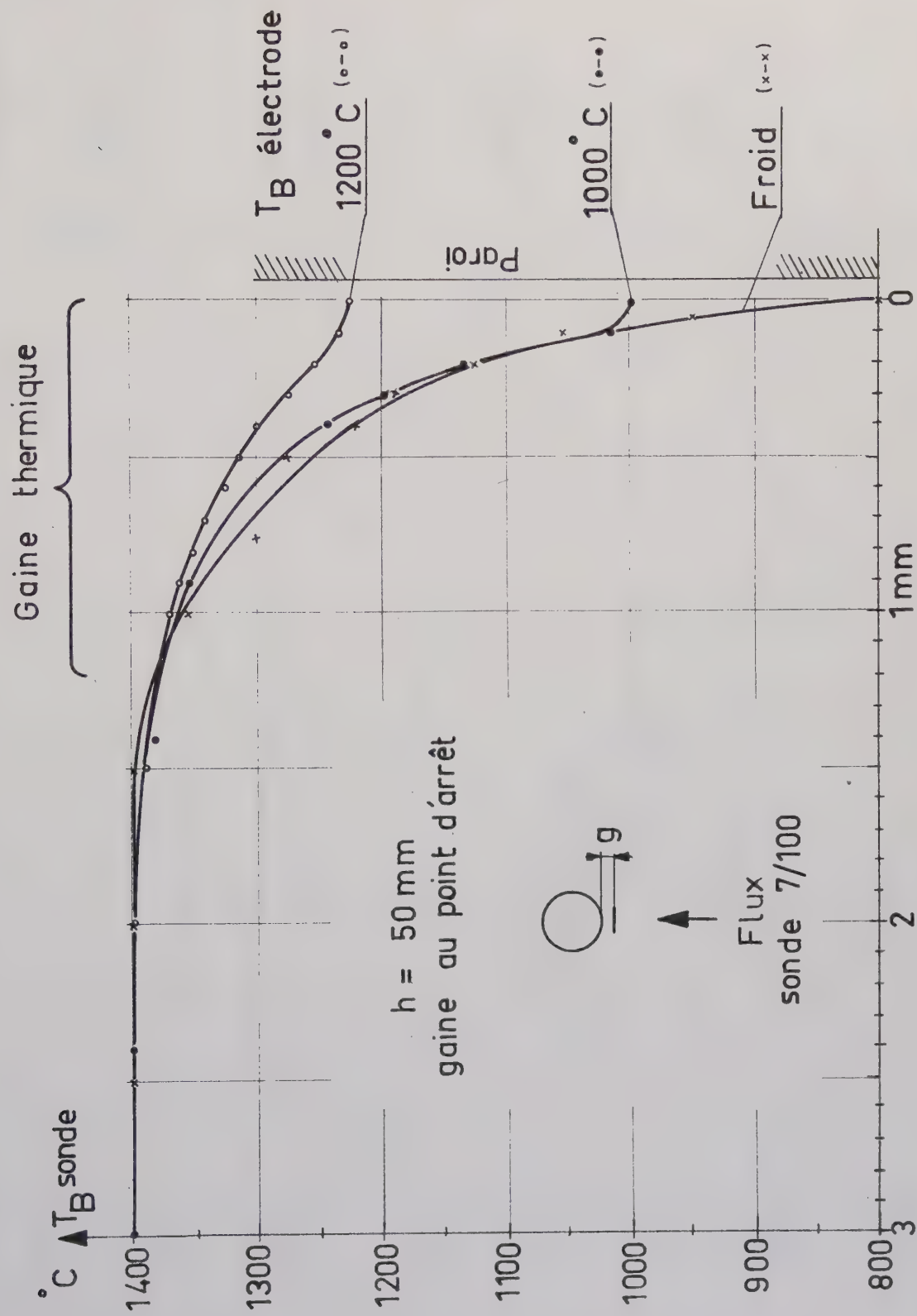
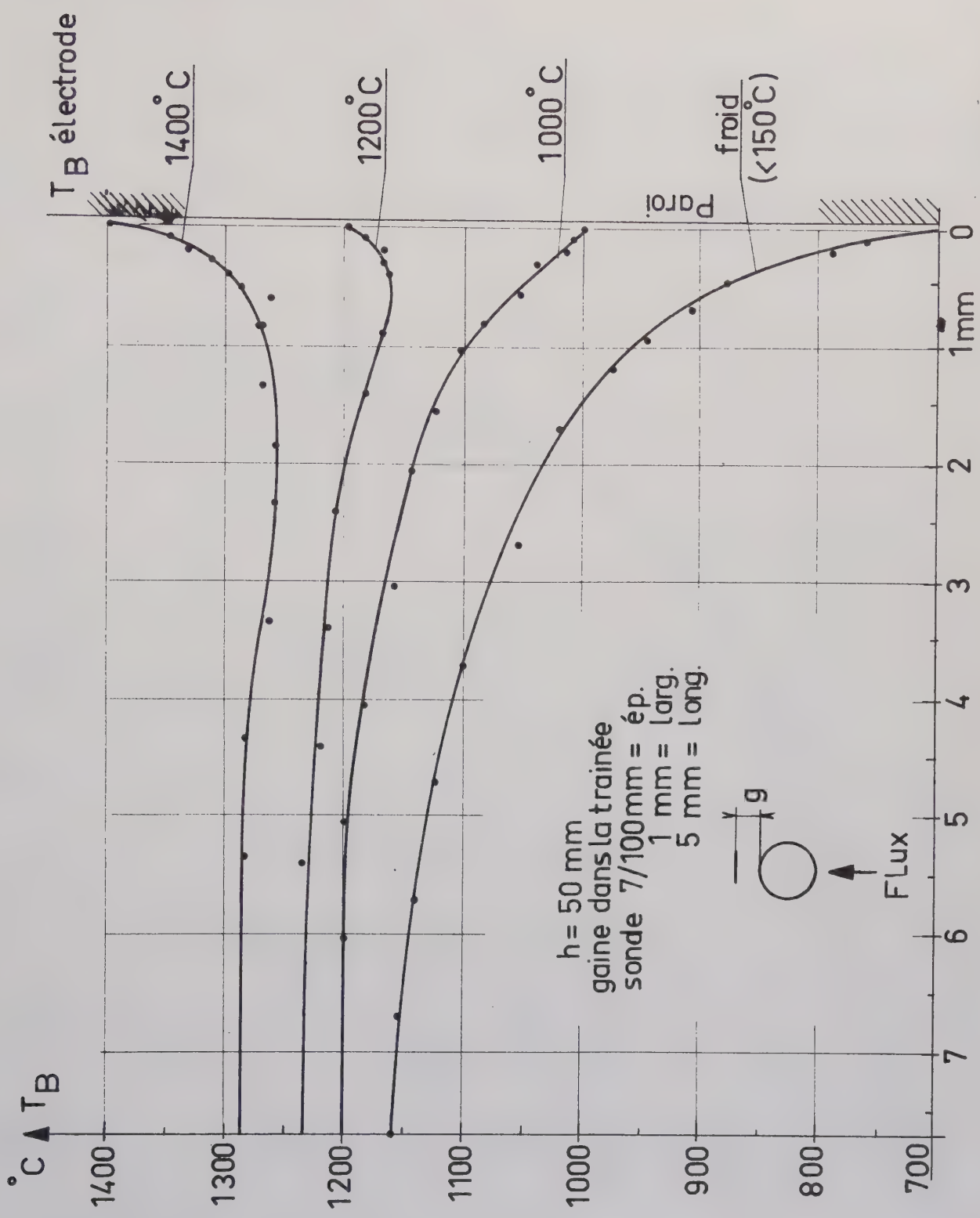
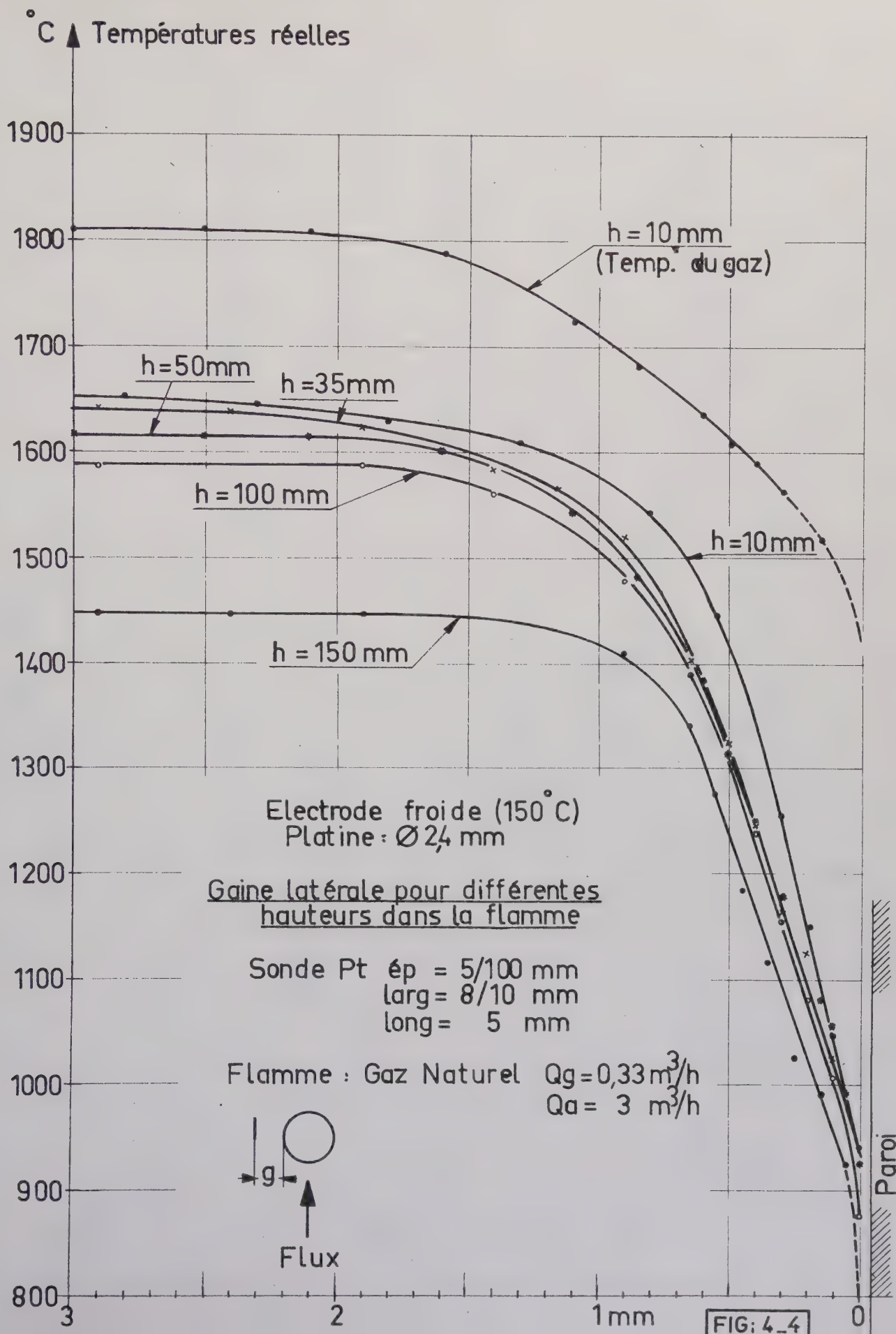


FIG: 4_2

FIG: 4-3





GAZ NATUREL

Meker ϕ 40 mm - $Q_g = 0,33 \text{ m}^3/\text{h}$ -
 $Q_a = 3 \text{ m}^3/\text{h}$

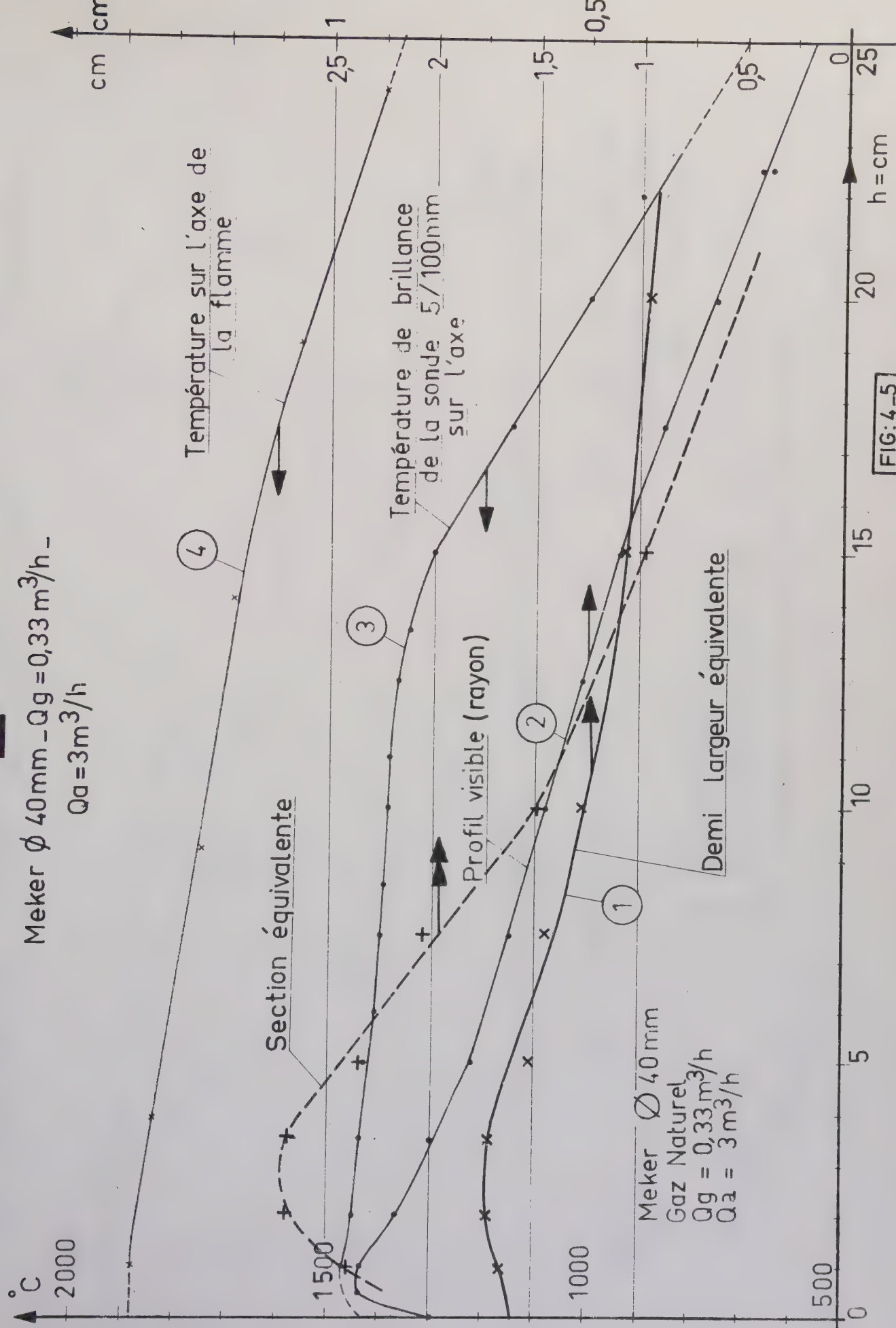
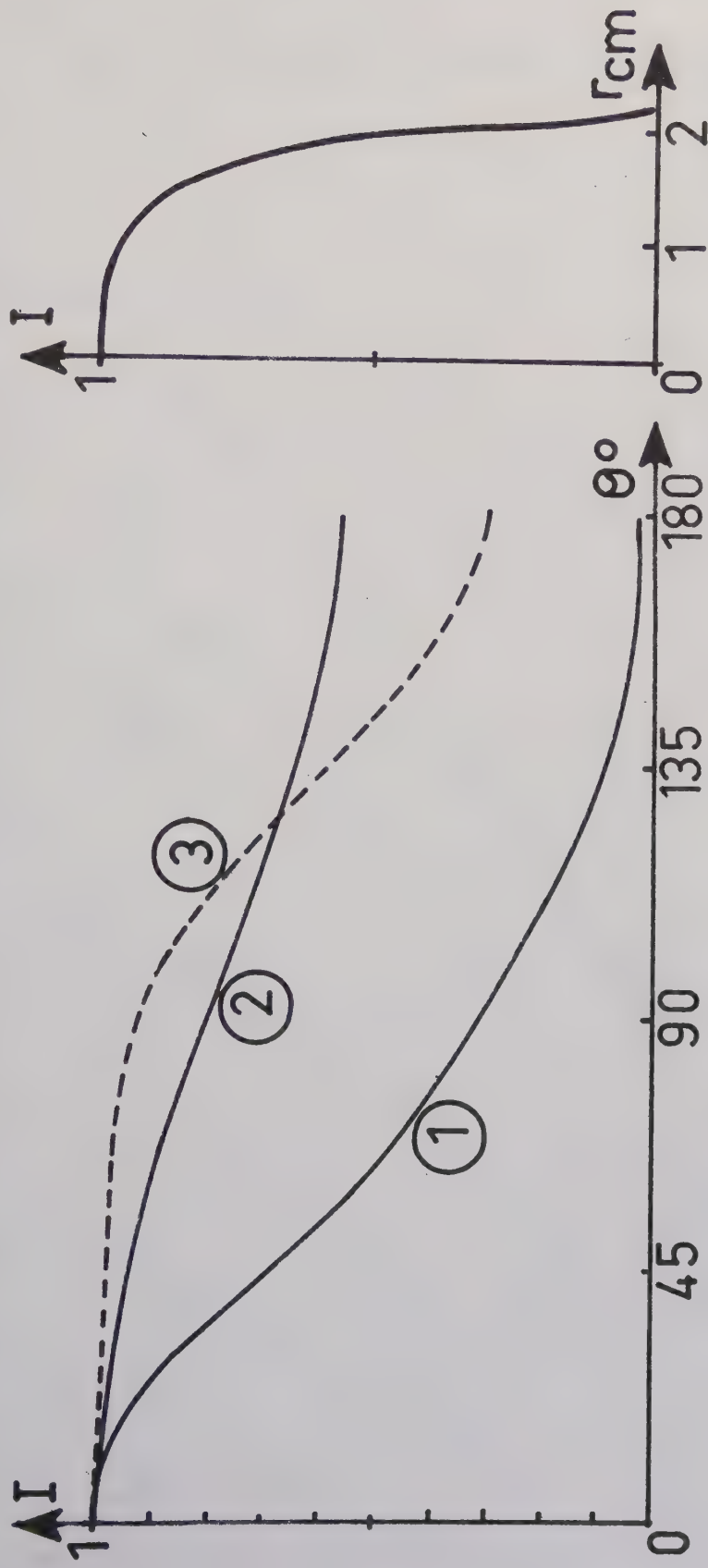


FIG: 4-5

Répartition de la densité de courant sur l'électrode de platine $\varnothing$ 2,4 mm perpendiculaire à la flamme



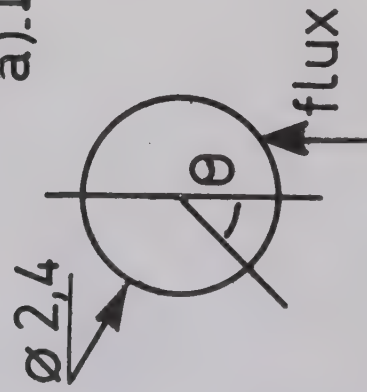
a). I fonction de θ

b). I fonction de la distance à l'axe de la flamme

1 Electrode froide

2 Electrode chaude $T_B = 1300^\circ\text{C}$

3 Courbe donnée par Kinbara



Densité de courant sur la génératrice d'arrêt
en fonction de la hauteur d'anode $h(\text{mm})$

$Q_g = 0,33 \text{ m}^3/\text{h} (\text{G.N.})$

$Q_a = 3 \text{ m}^3/\text{h}$

Meker $\varnothing 40\text{mm}$

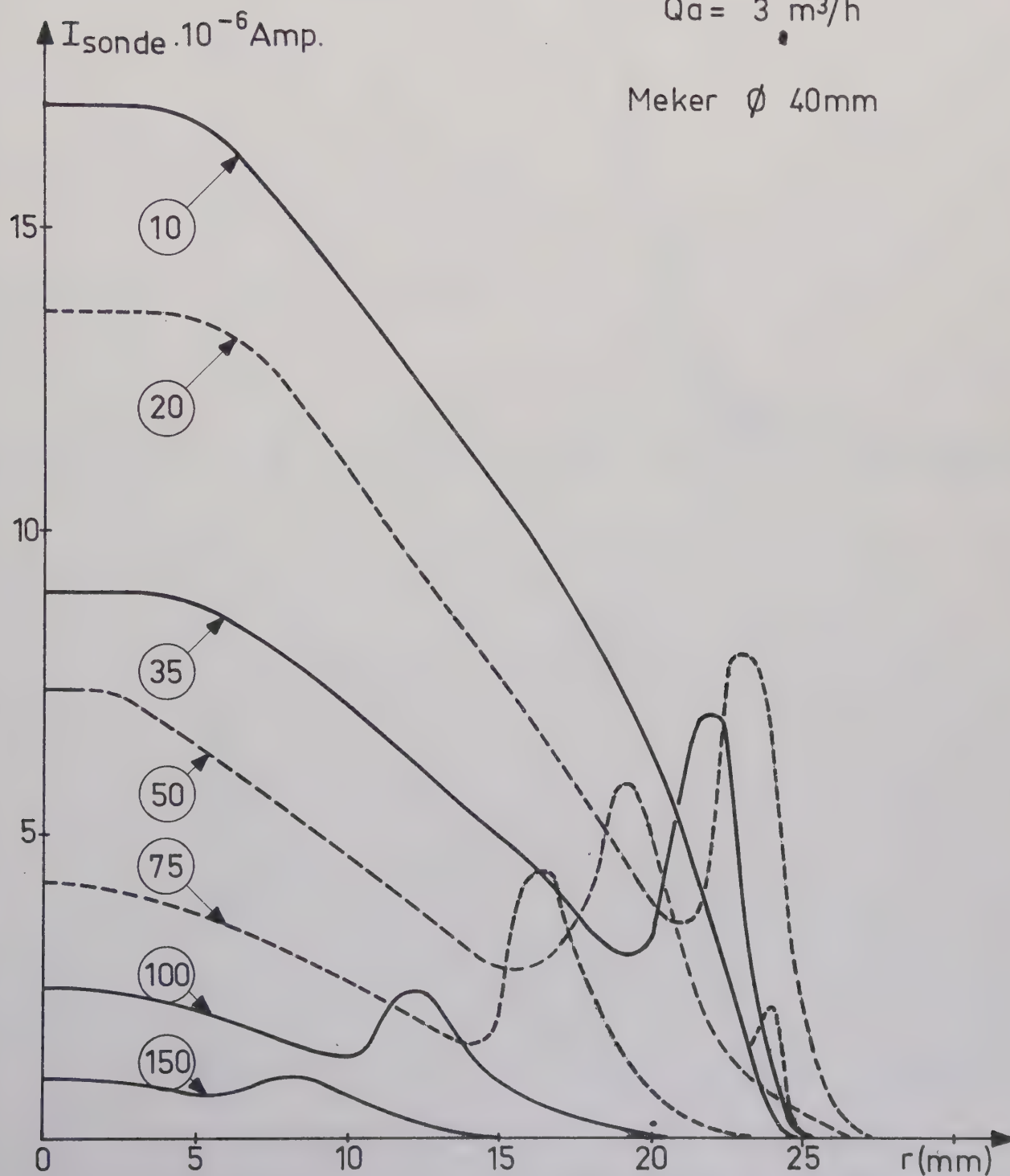


FIG:4-7

Densité de courant sur la génératrice d'arrêt de l'anode

en fonction du débit d'air Q_a (m^3/h)

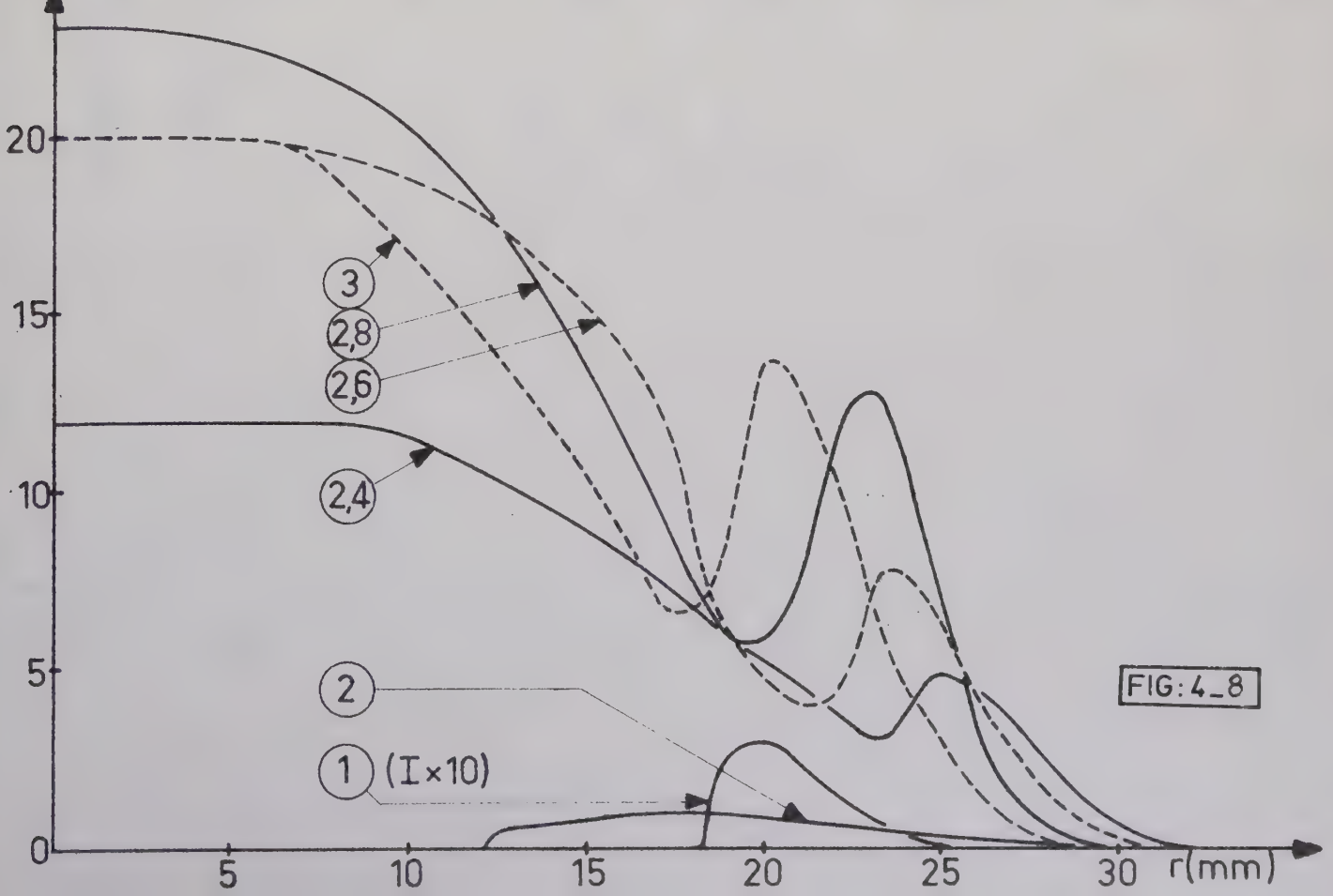
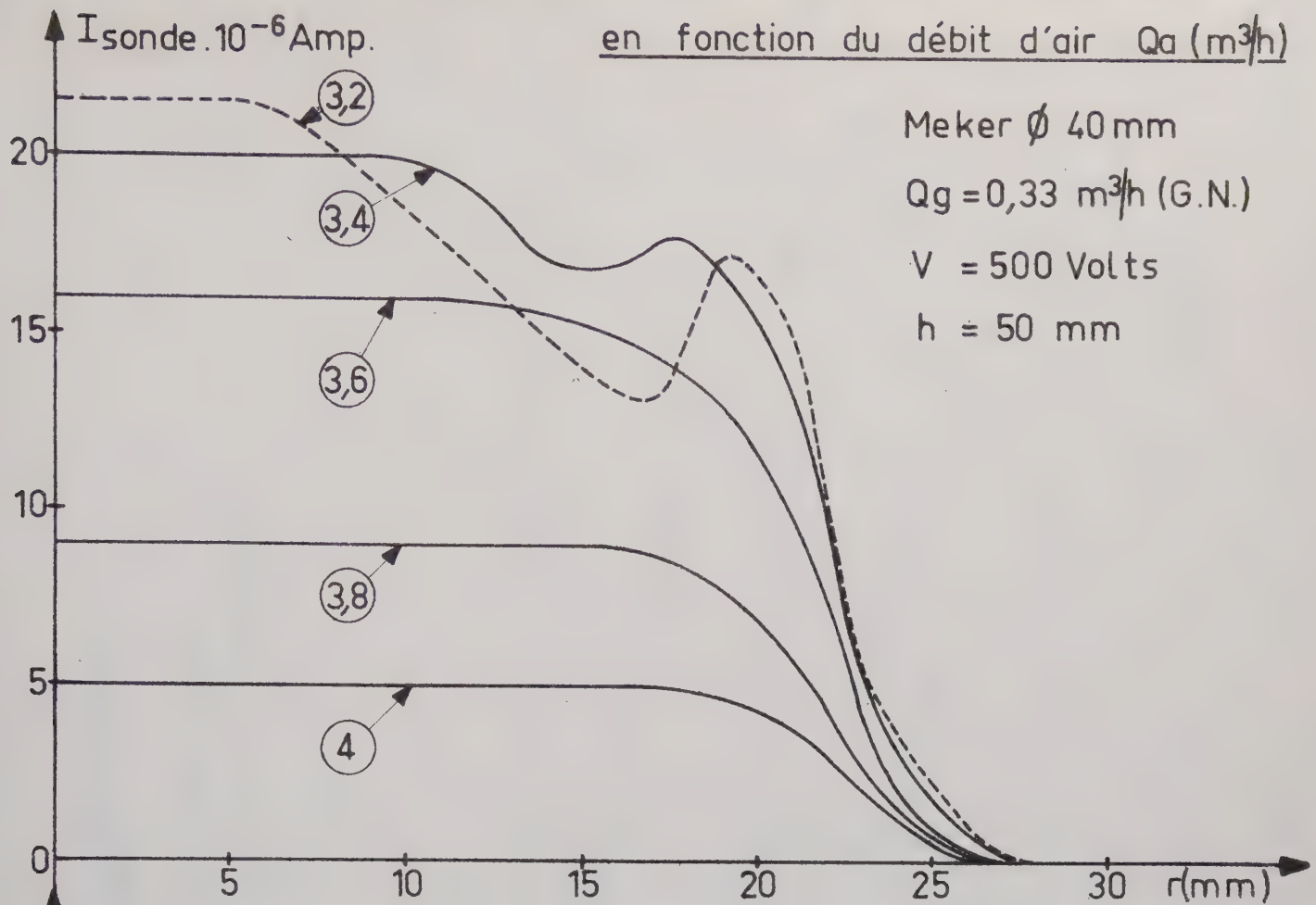


FIG: 4_8

DENSITÉ ÉLECTRONIQUE

Flamme de Bec Meker $\varnothing 40\text{mm}$

Gaz naturel de Lacq: $Q_g = 0,33\text{ m}^3/\text{h}$

Air : $Q_a = 3\text{ m}^3/\text{h}$

n_e
(cm^{-3})

$\frac{1}{E}$ (cm/V)

$\frac{1}{E}$
à $I = 10\mu\text{A}$

$\frac{n_e}{h}$

Extrapolé
de 2 à $10\mu\text{A}$

FIG:4_9

200 h/mm

A

DENSITE ELECTRONIQUE DANS LE PANACHE

Méthode conductimétrique

Flamme de Bec Meker $\varnothing$ 40mm — h = 50 mm

Gaz naturel de Lacq - $Q_g = \text{cte} = 0,33 \text{ m}^3/\text{h}$

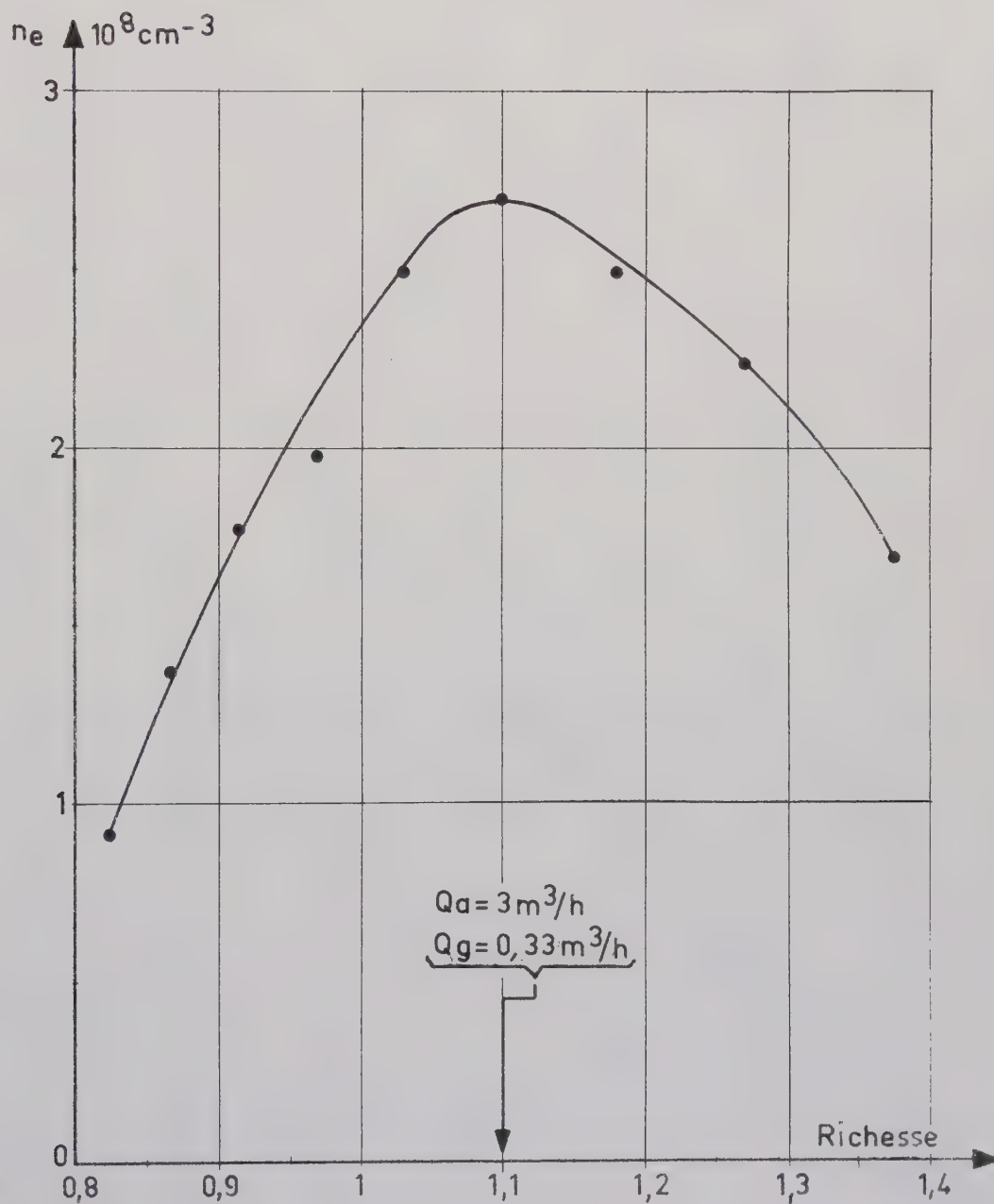
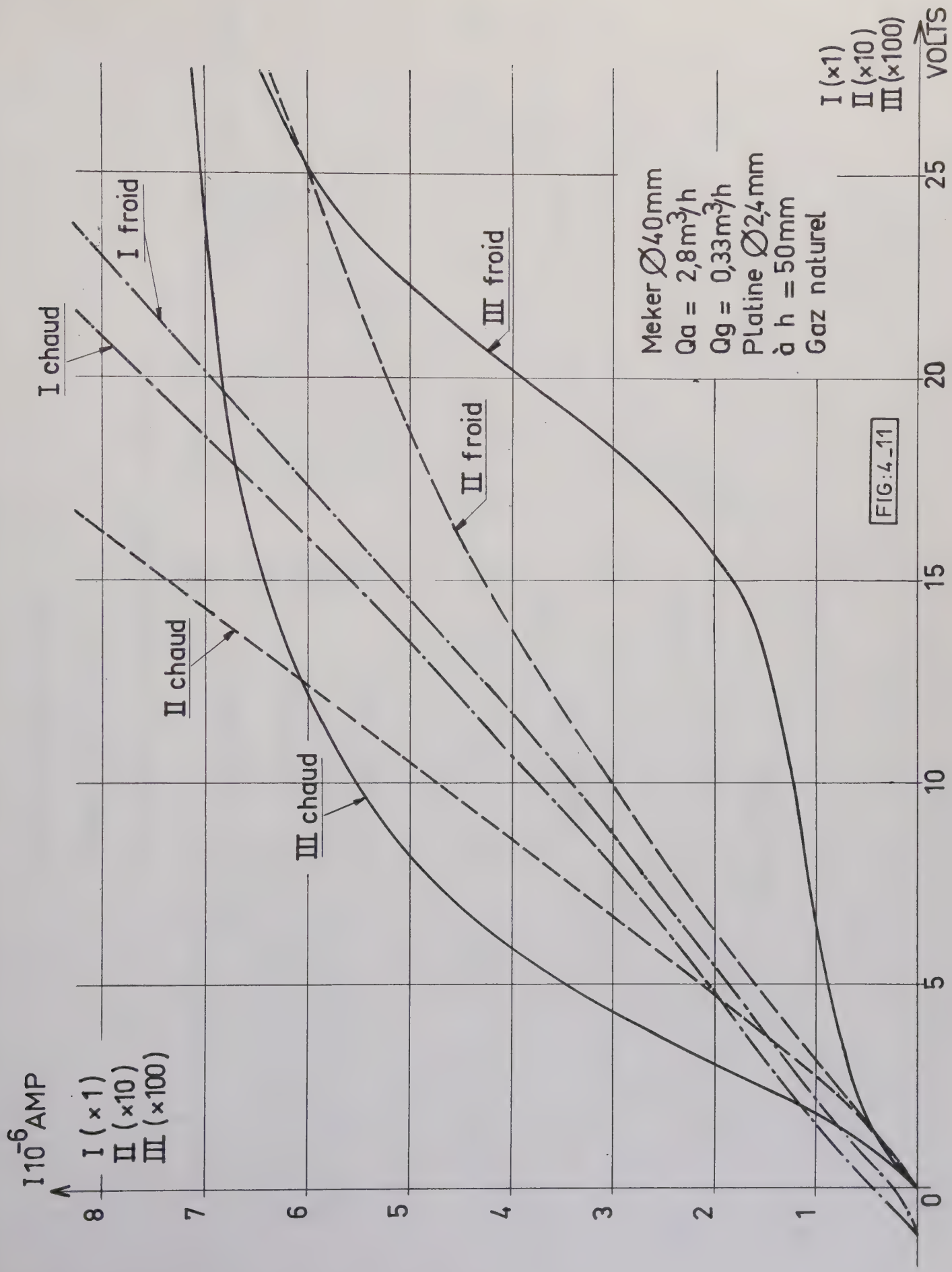


FIG: 4 _10



Anode Platine Rhodé Ø 2,4

Meker Ø 40 mm

$Qa = 2,8 \text{ m}^3/h$; $Qg = 0,33 \text{ m}^3/h$; $h = 25 \text{ mm}$

- ① Sonde à 3,5 mm du brûleur (sommets cônes bleus)
- ② Sonde à 0,2 mm de l'anode
- ③ Caract. VI avec sonde à 0,2 mm de l'anode
- ④ Caractéristique VI normale
- ⑤ Caract. VI avec sonde au sommets des cônes bleus

- ① Sonde à 3,5 mm du brûleur (sommets cônes bleus)
- ② Sonde à 0,2 mm du brûleur
- ③ Sonde à 10 mm de l'anode
- ④ Sonde à 5 mm de l'anode
- ⑤ Sonde à 0,2 mm de l'anode
- ⑥ Caractéristique VI. normale

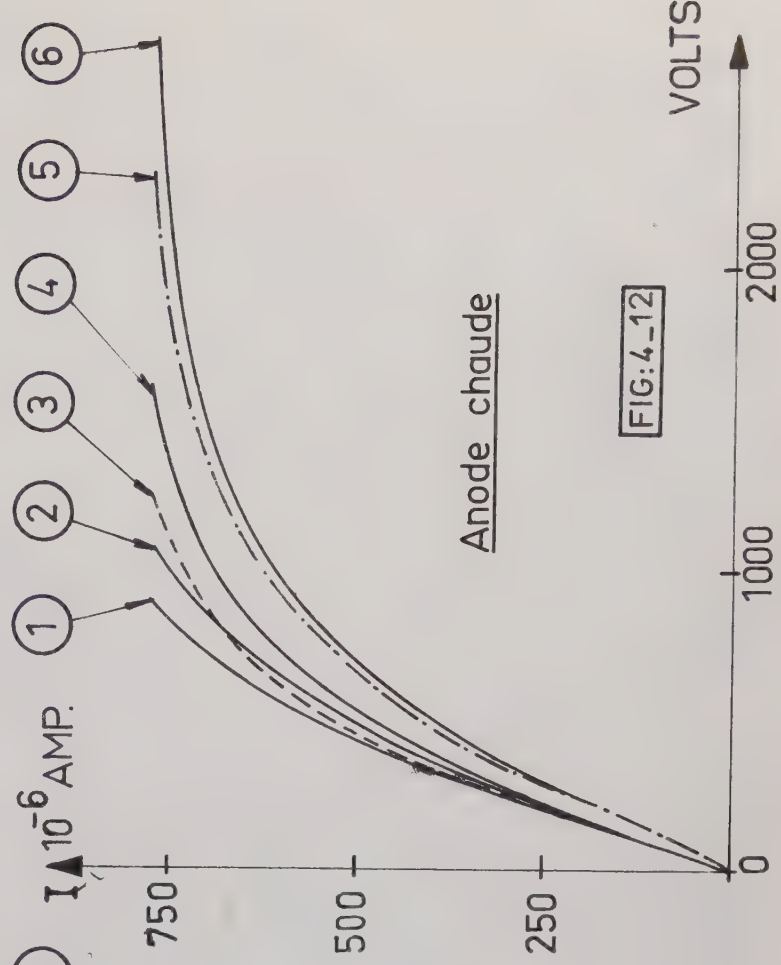
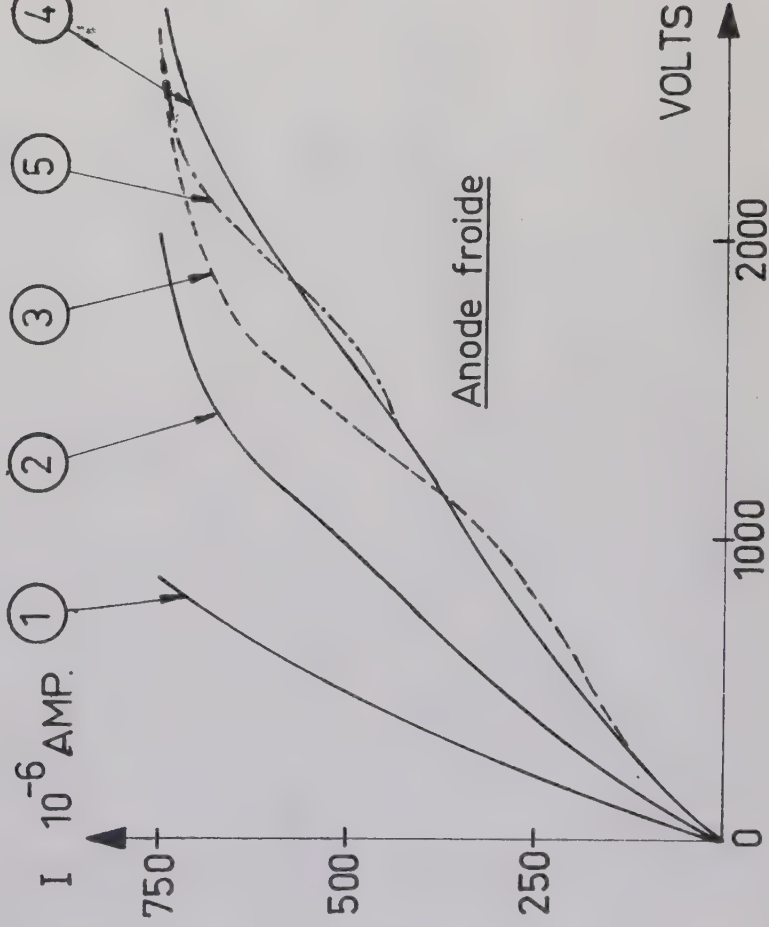


FIG:4_12

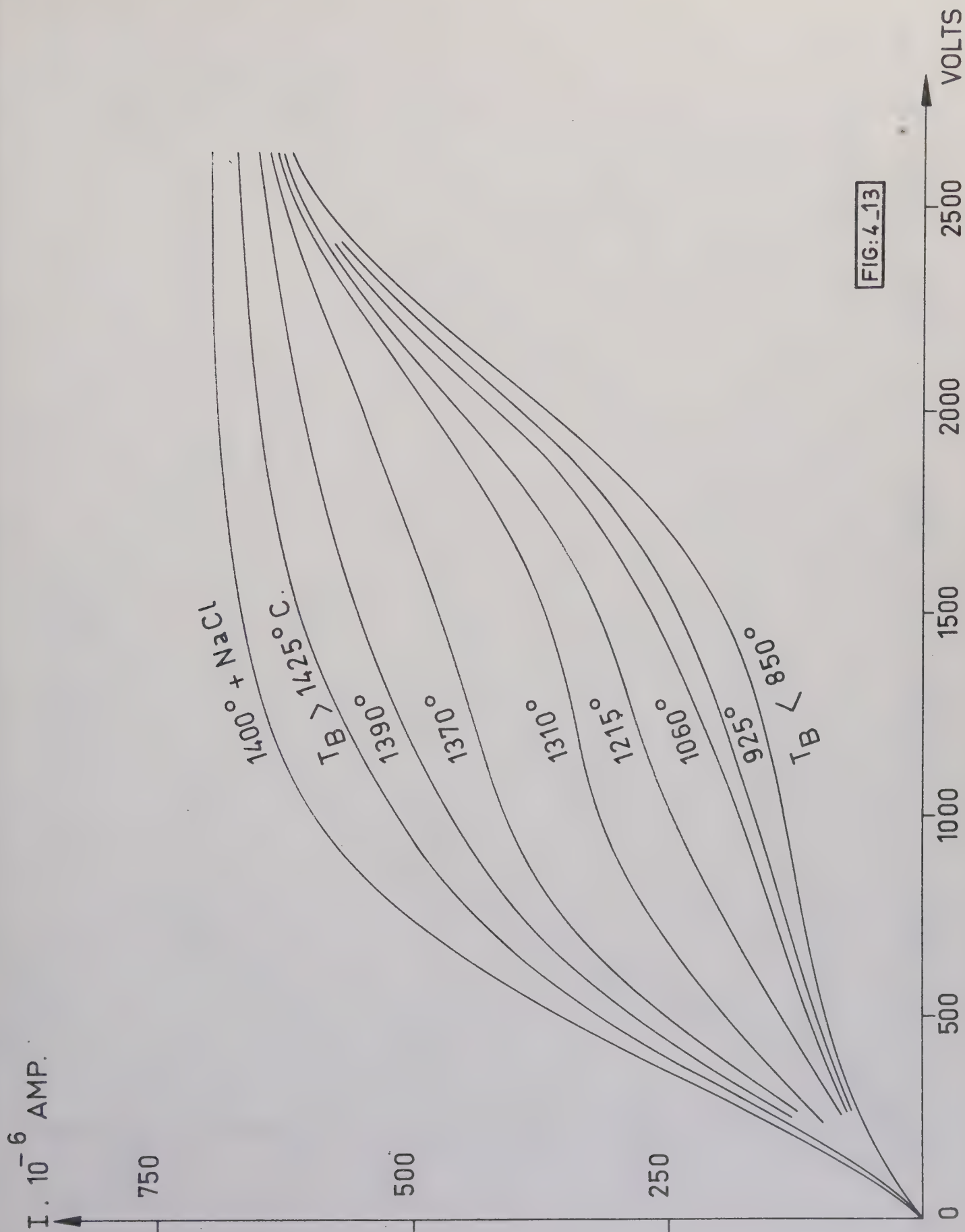


FIG: 4_13

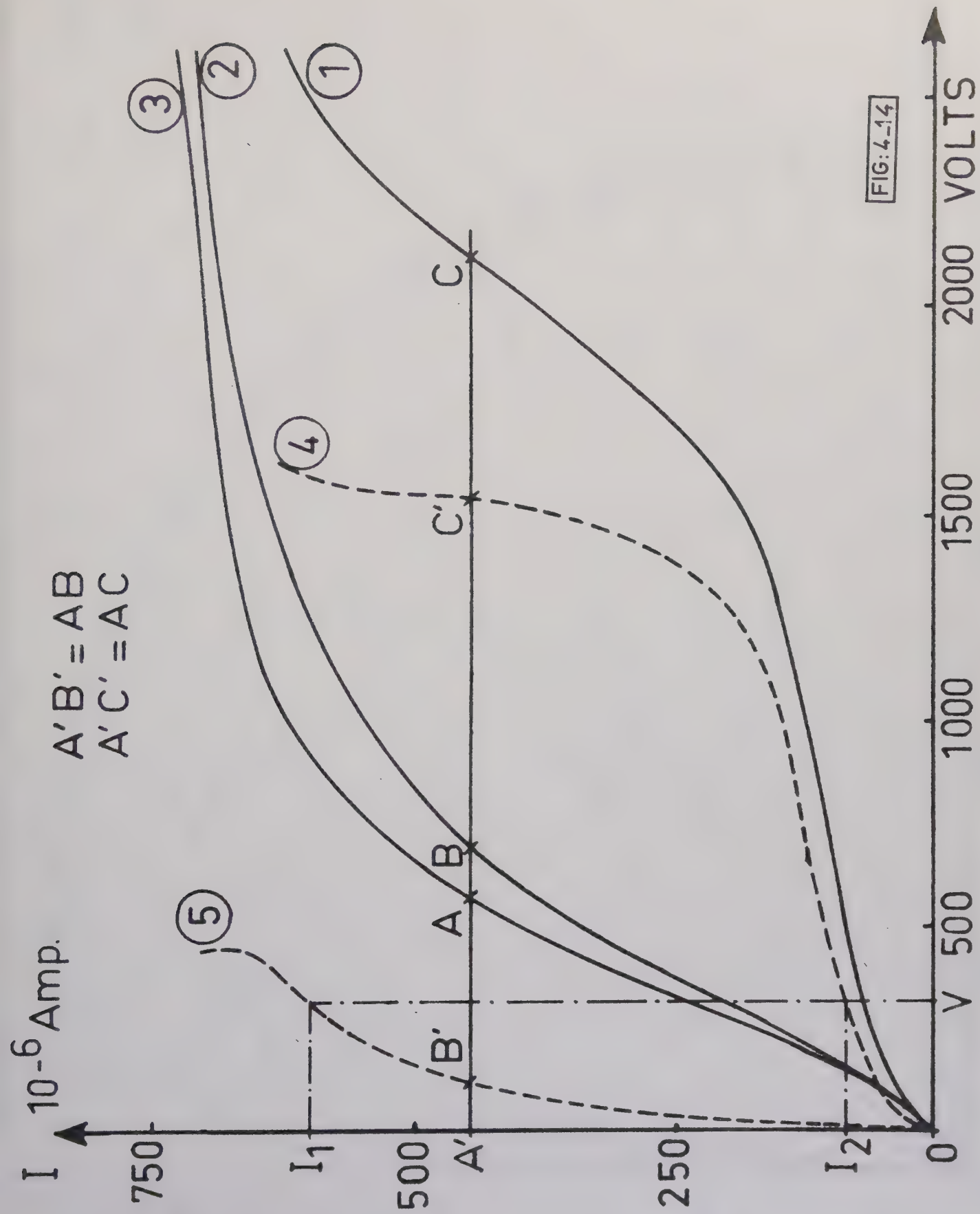


FIG: 4-14

$I \cdot 10^6$ AMP.

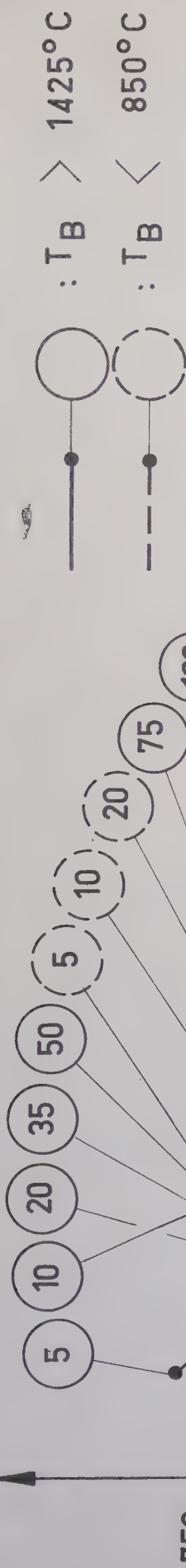


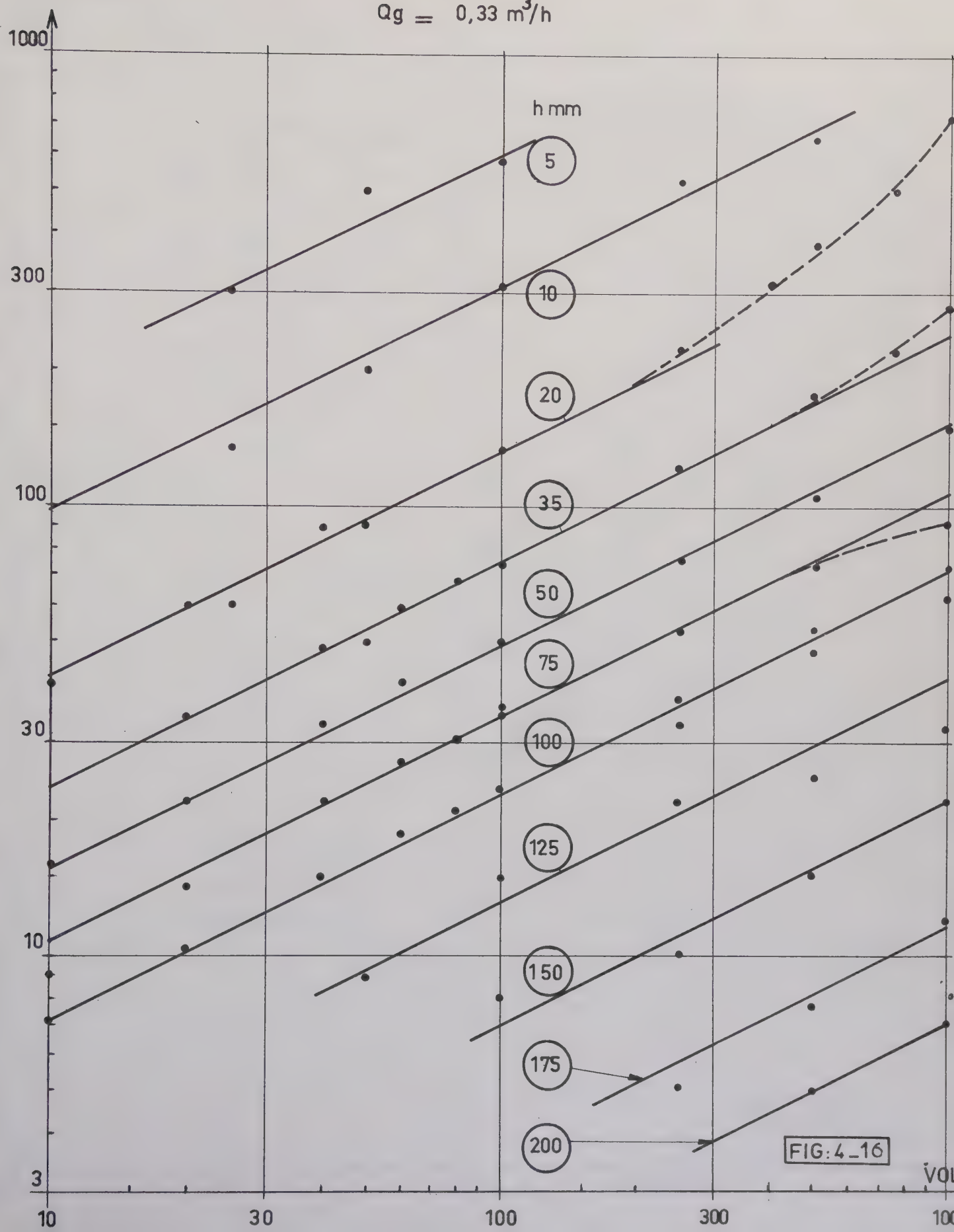
FIG: 4_15

— Gaine froide

$Qa = 2,8 \text{ m}^3/\text{h}$

$Qg = 0,33 \text{ m}^3/\text{h}$

$I \cdot 10^{-6} \text{ AMP.}$



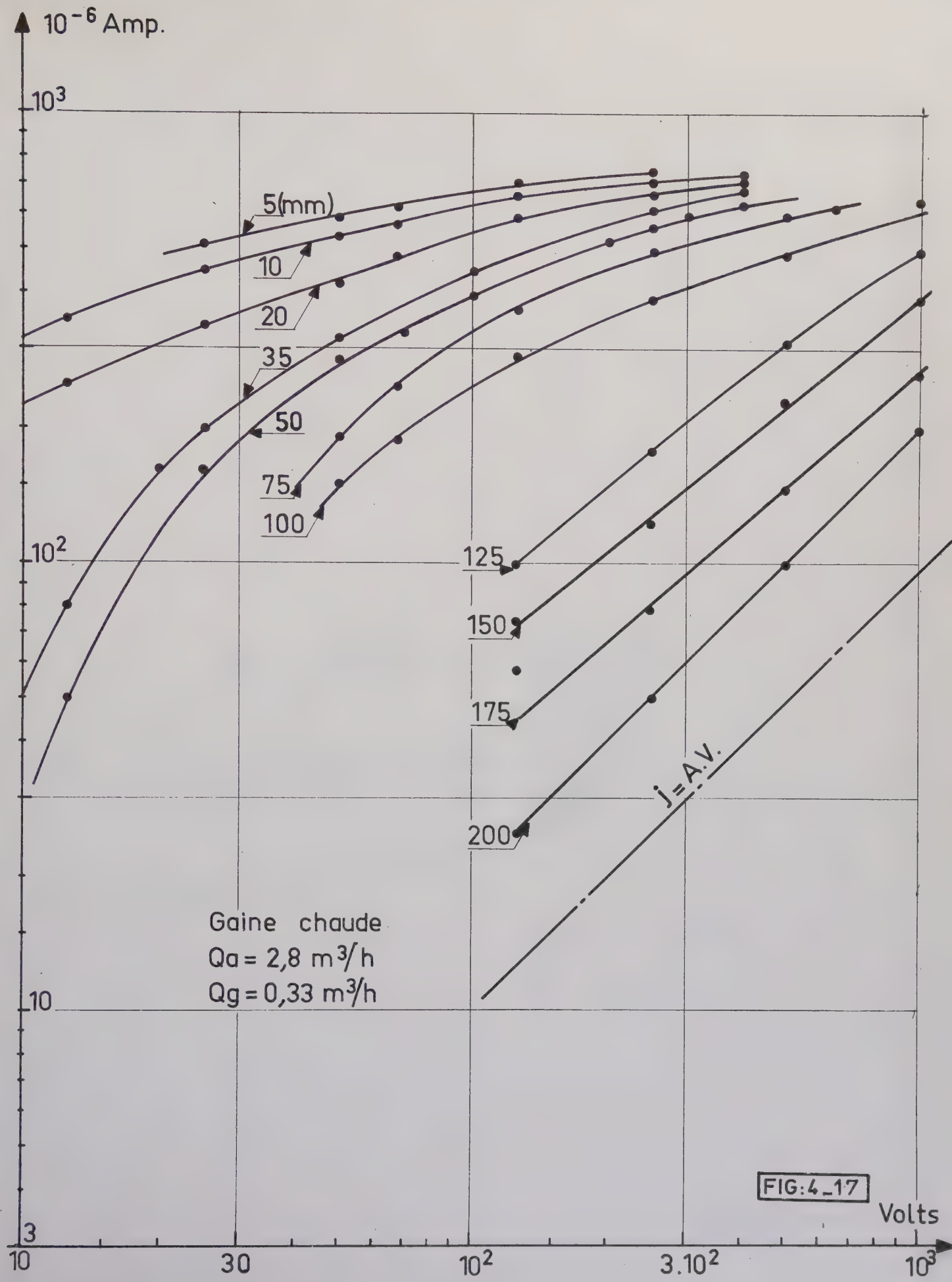


FIG:4_17

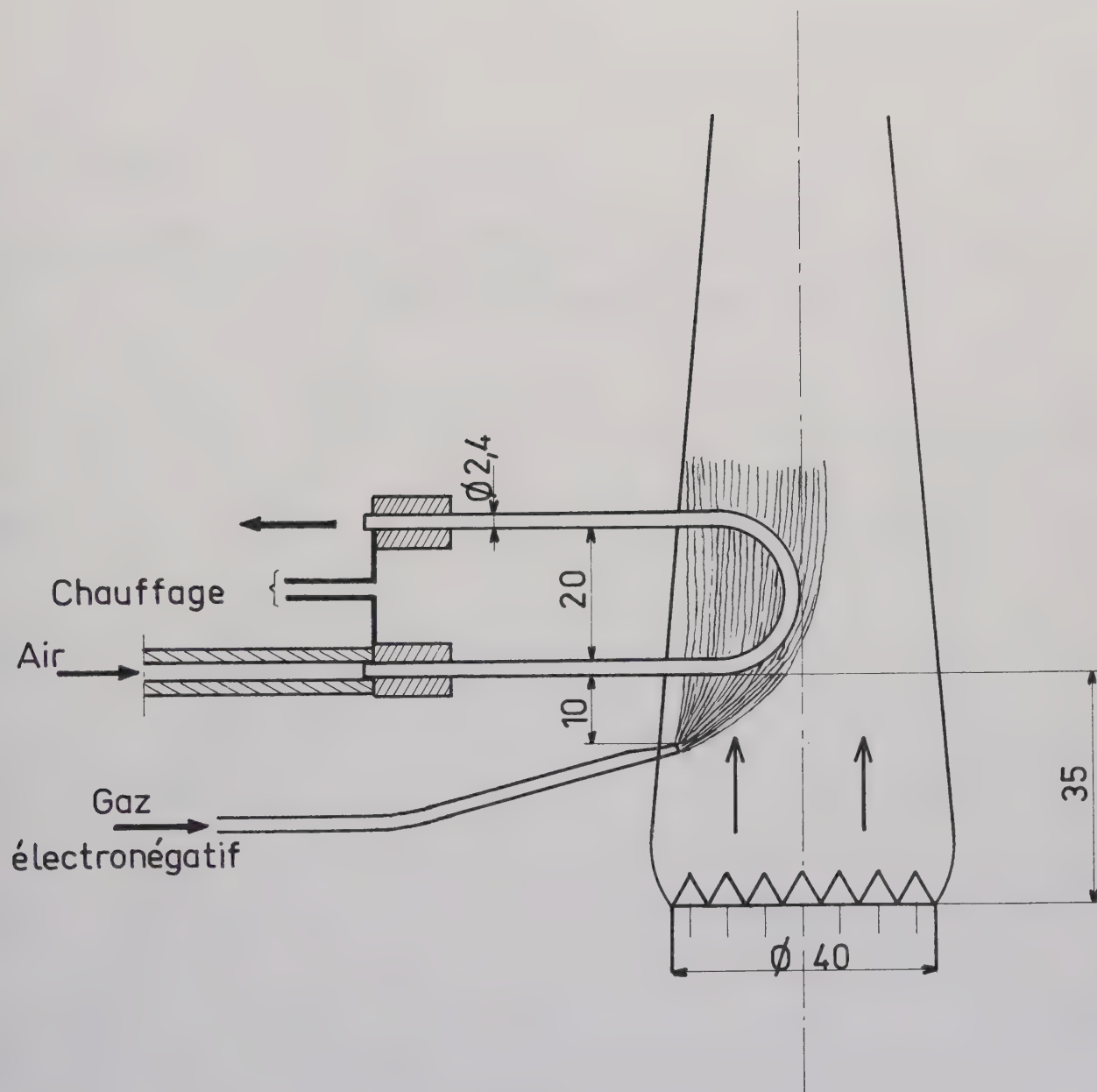
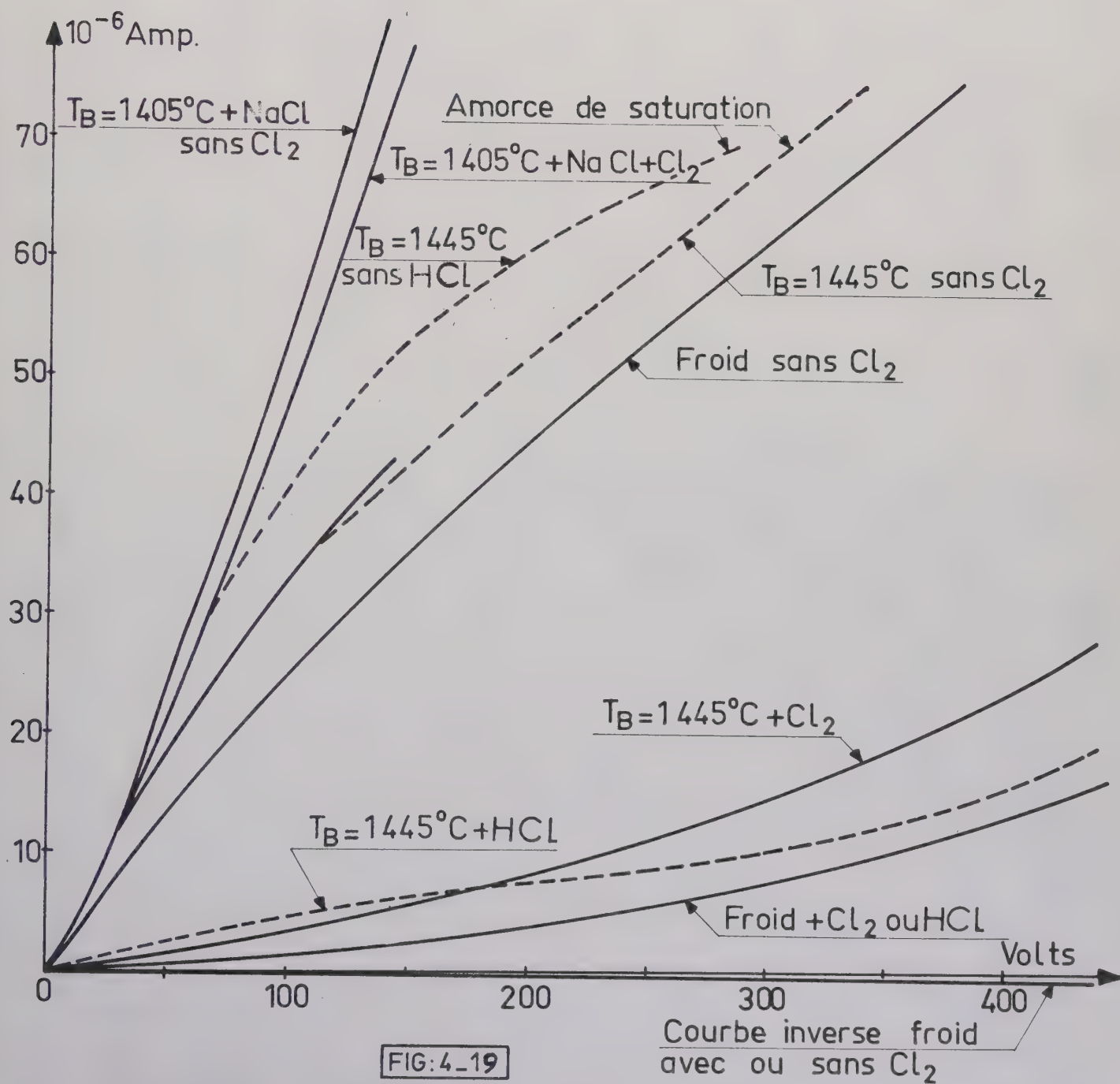


FIG: 4_18

Injection d'Halogènes sous l'Anode

Platine Rhodié $\varnothing 2,4\text{mm}$



Anode Platine Rhodié $\phi 2,4\text{mm}$

$\Delta 10^{-6}$ Amp

① - Froid +HCL

② - Froid sans HCL, anode bloquée ou non

③ - Chaud +HCL - $T_B = 1445^\circ\text{C}$ - $T_R = 1620^\circ\text{C}$

④ - Chaud sans HCL, anode bloquée
 $T_B = 1435^\circ\text{C}$
 $T_R = 1610^\circ\text{C}$

⑤ - Froid +Cl₂

⑥ - Chaud +Cl₂ - $T_B = 1445^\circ\text{C}$

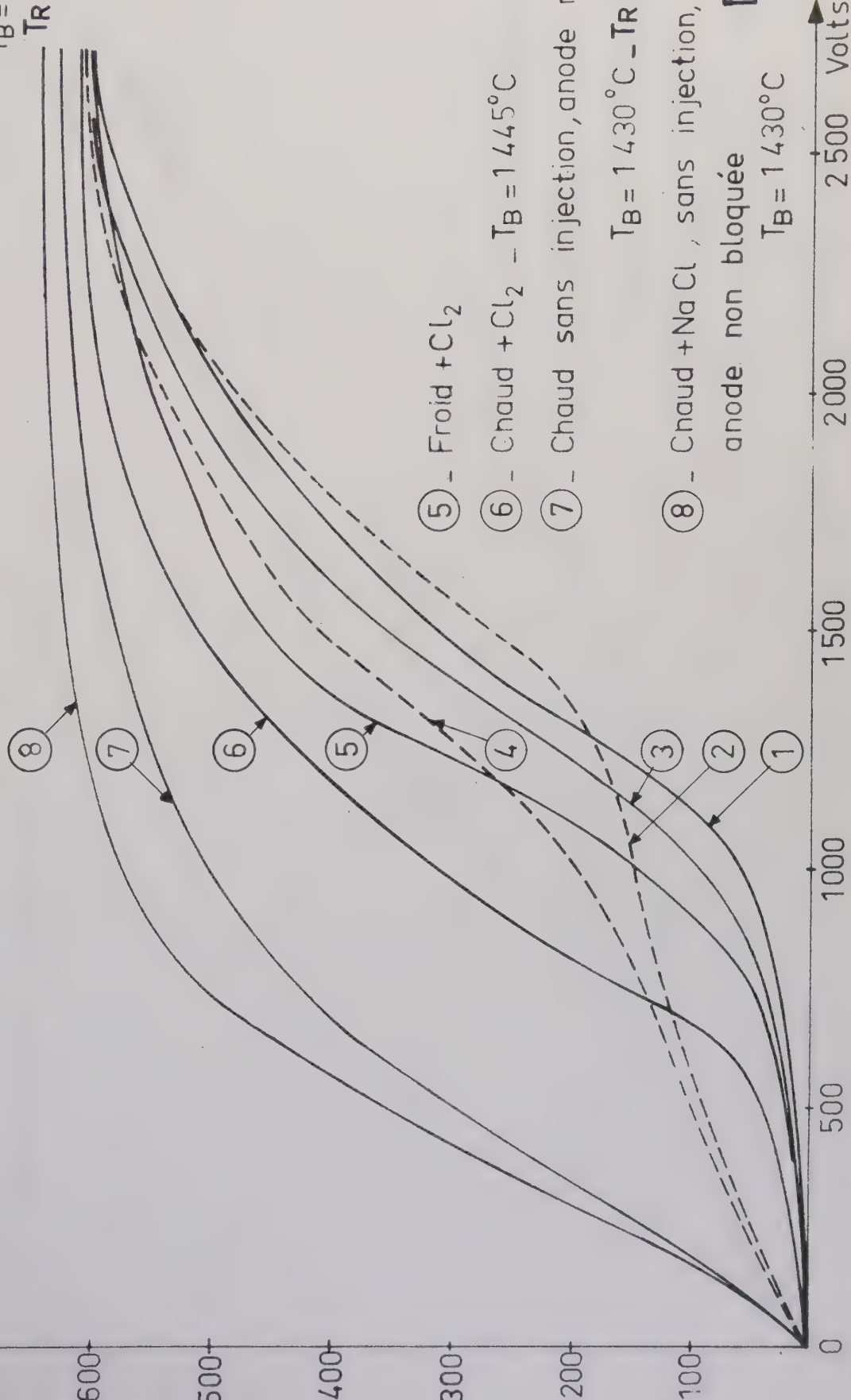
⑦ - Chaud sans injection, anode non bloquée

$T_B = 1430^\circ\text{C}$ - $T_R = 1605^\circ\text{C}$

⑧ - Chaud +NaCl, sans injection,
 anode non bloquée

$T_B = 1430^\circ\text{C}$

FIG: 4-20



Anode en Inconel oxydé ϕ 2,5 ; $h=50$ mm ; $Qa=3$ m³/h ; $Qg=0,33$ m³/h

1 Chaud + NaCl

2 Chaud non oxydé ou platine équivalent ($T_B=1425^\circ\text{C}$)

3 $T_B=1145^\circ\text{C}$, saturé, avant Cl₂

4 Froid, oxydé ou non, sans Cl₂

5 $T_B=1150^\circ\text{C}$, saturé, après Cl₂

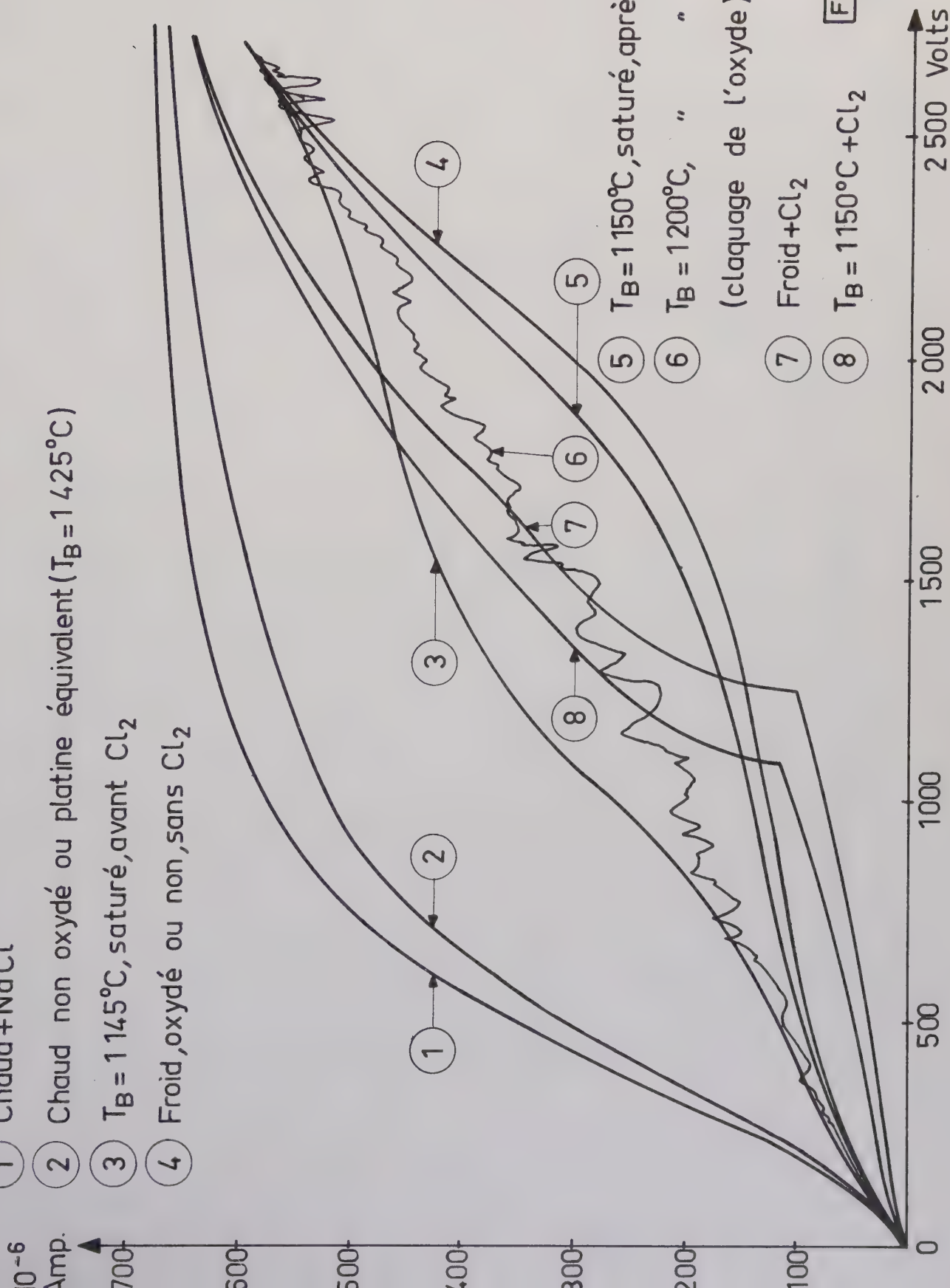
6 $T_B=1200^\circ\text{C}$, " " "

(claquage de l'oxyde)

7 Froid + Cl₂

8 $T_B=1150^\circ\text{C} + \text{Cl}_2$

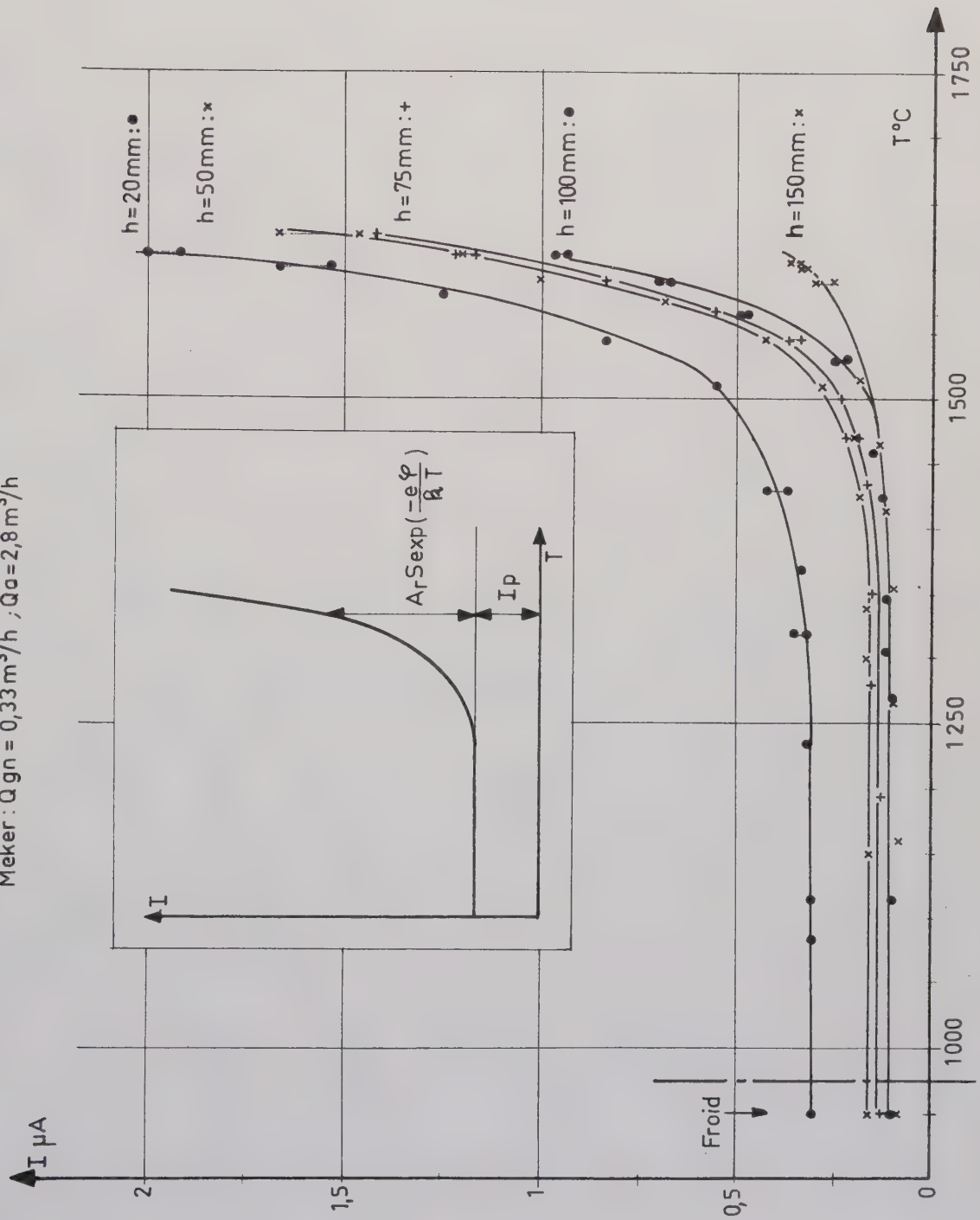
FIG: 4-21



EMISSION ELECTRONIQUE POUR DIVERS h

Cathode Pt Rh $\varnothing$ 2,4 mm, $V_{\text{gain}} = -20$ volts

Meker : $Q_{\text{gn}} = 0,33 \text{ m}^3/\text{h}$; $Q_{\text{a}} = 2,8 \text{ m}^3/\text{h}$



EMISSION ELECTRONIQUE DU PLATINE DANS LA FLAMME

$$I = f\left(\frac{1}{T}\right)$$

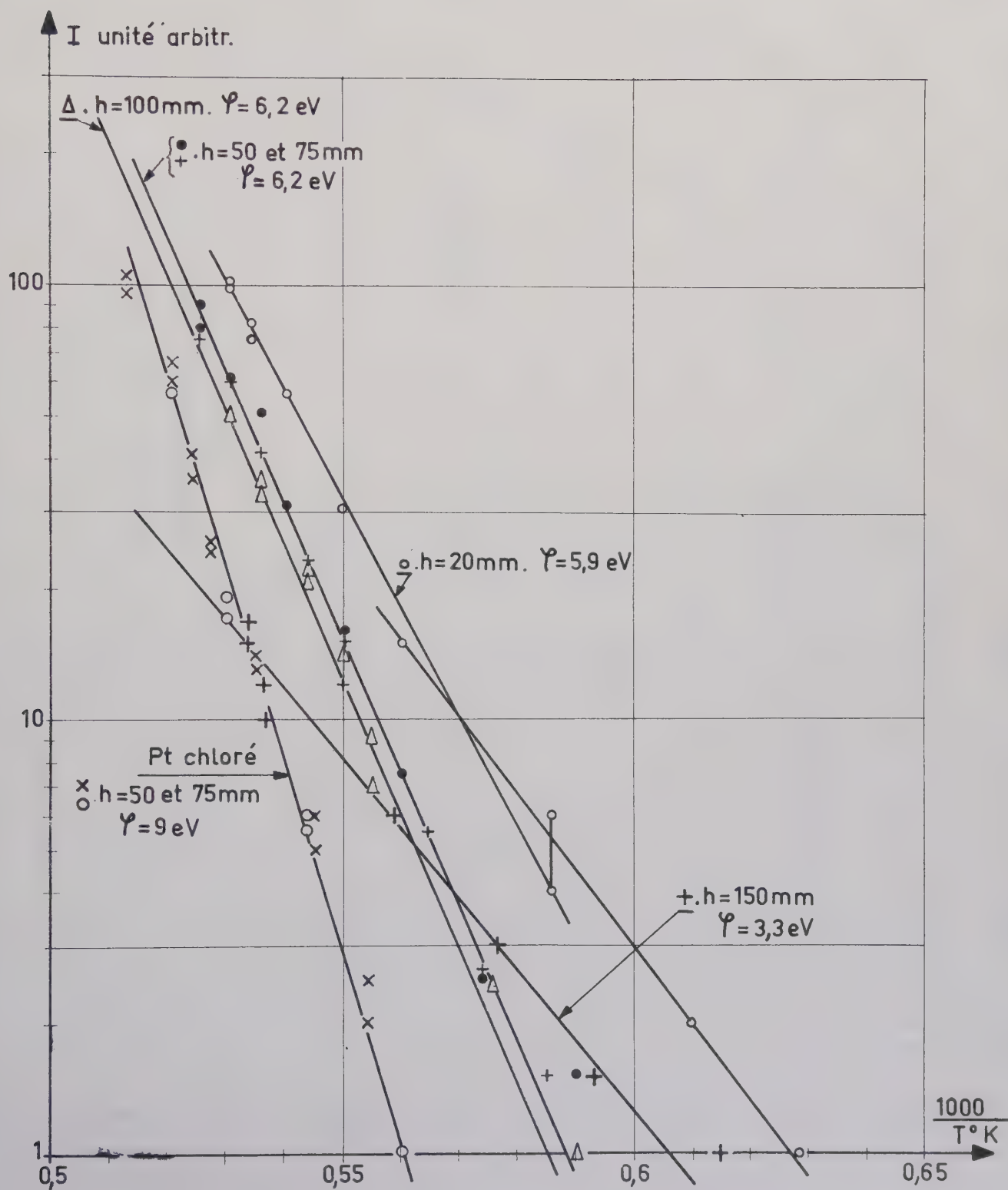
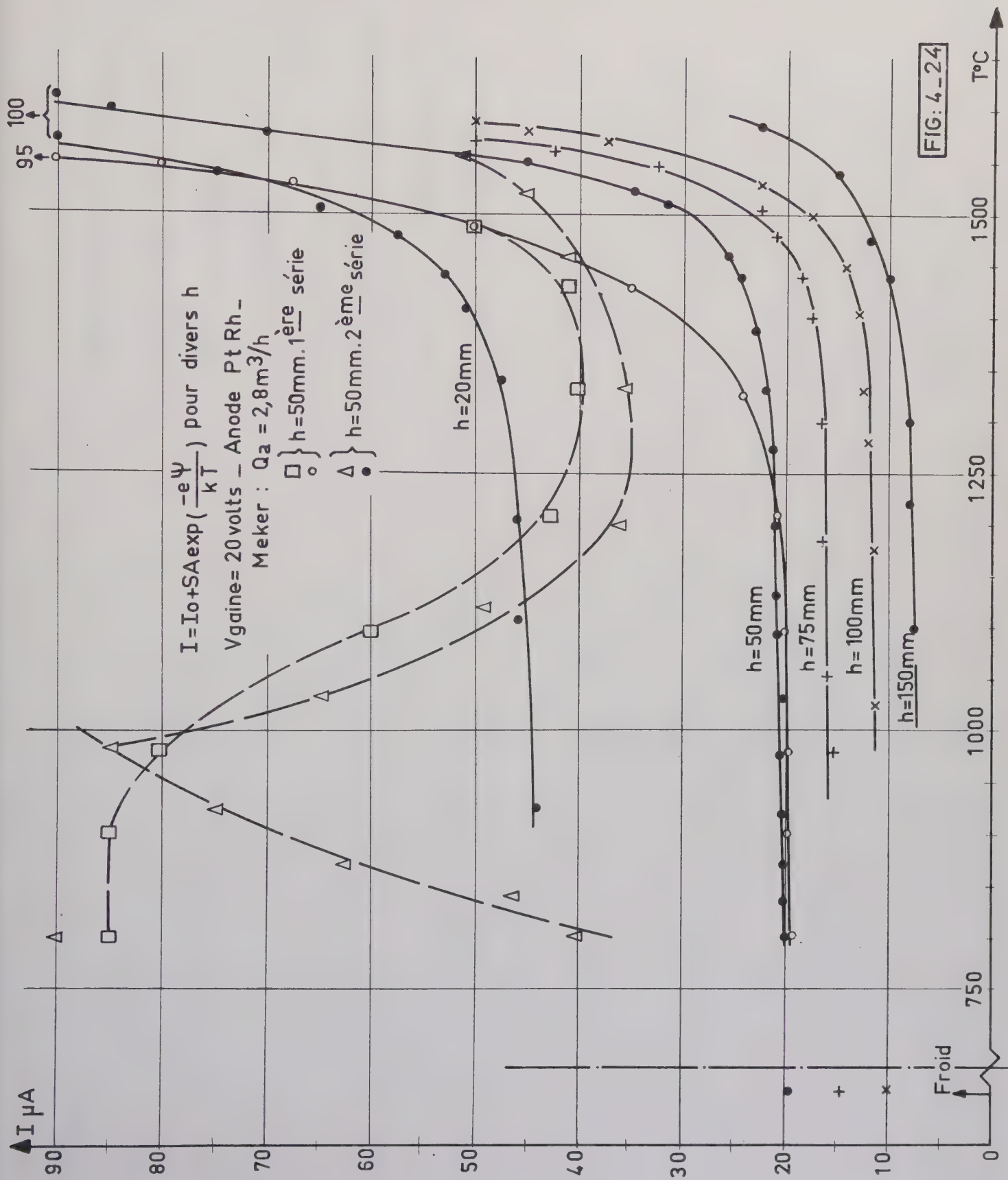


FIG: 4_23



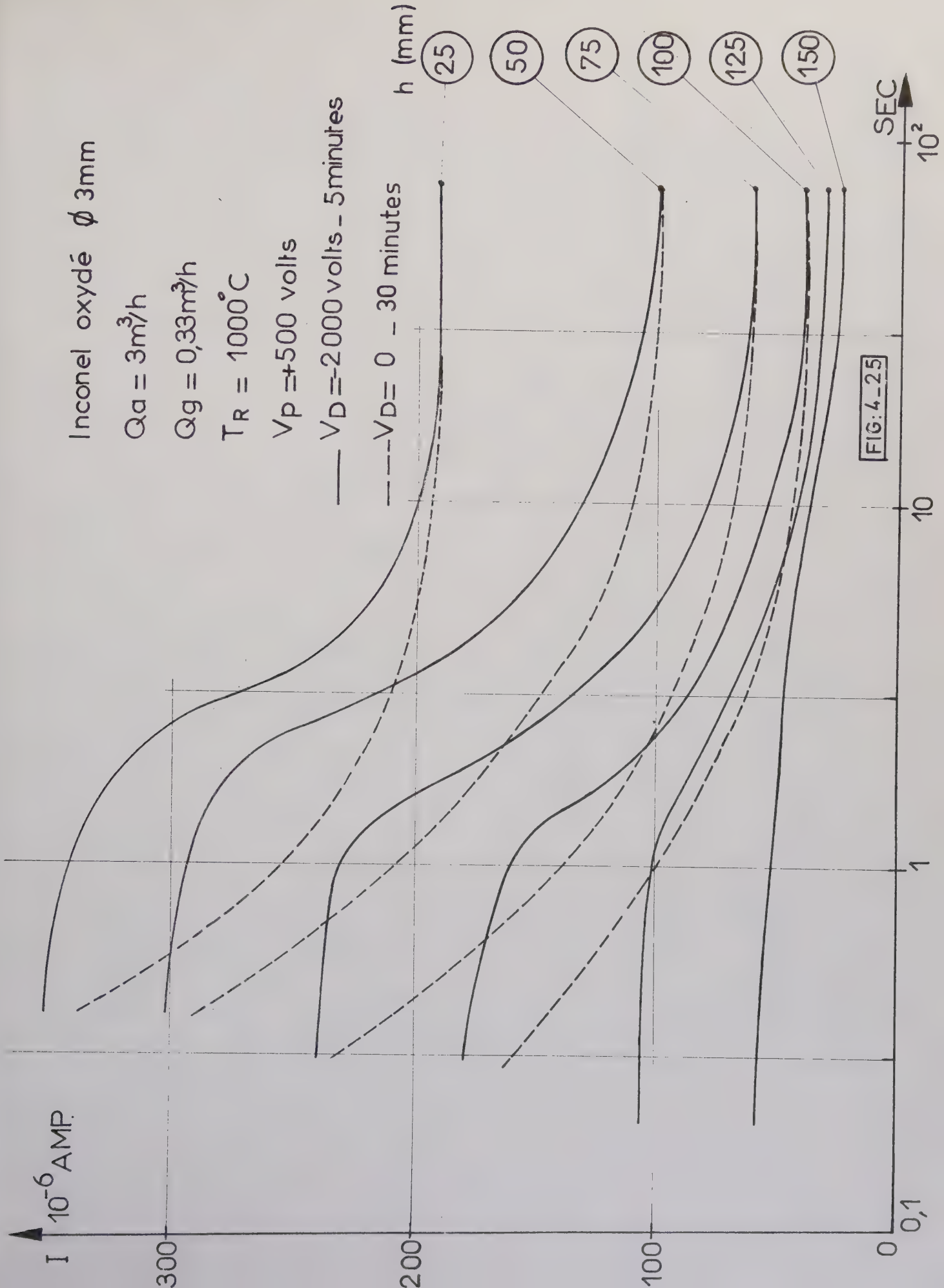
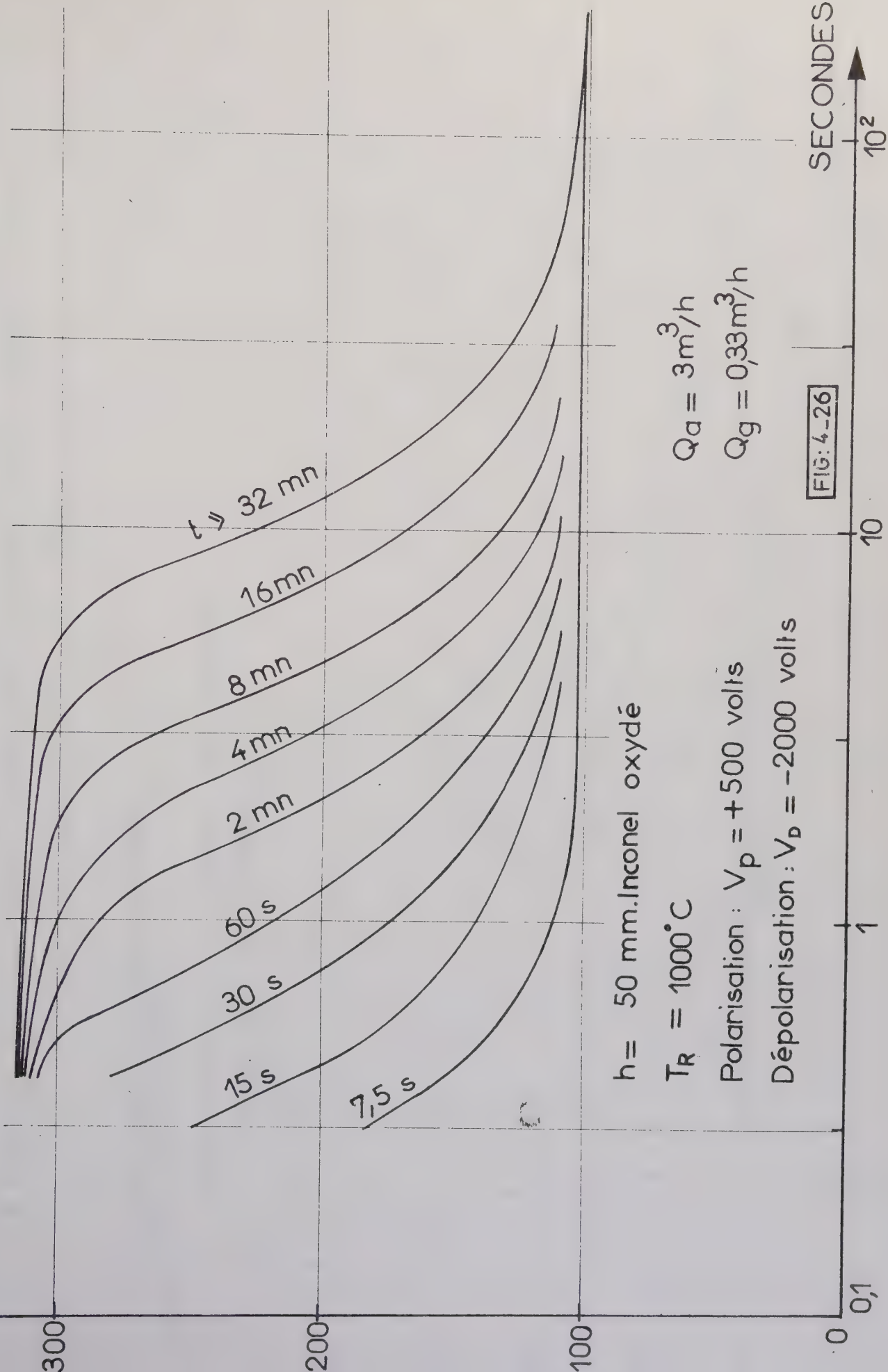


FIG: 4-25

$I \uparrow 10^{-6} \text{ AMP}$



REGIMES TRANSITOIRES D'IONISATION DE SURFACE SUR UN TUBE D'ALUMINE FRITTEE

ϕ 6mm - $T=1000^{\circ}\text{C}$ - Tension d'essai: 500V - Flamme de Bec Meker ϕ 40mm

$$Qa=3m^3/h - Qg=0,33 m^3/h - h = 50 \text{ mm}$$

Premier régime transitoire de courant

sans dépolarisation

Dépolarisation à temps variable sous 2000volts

Origines des temps décalées

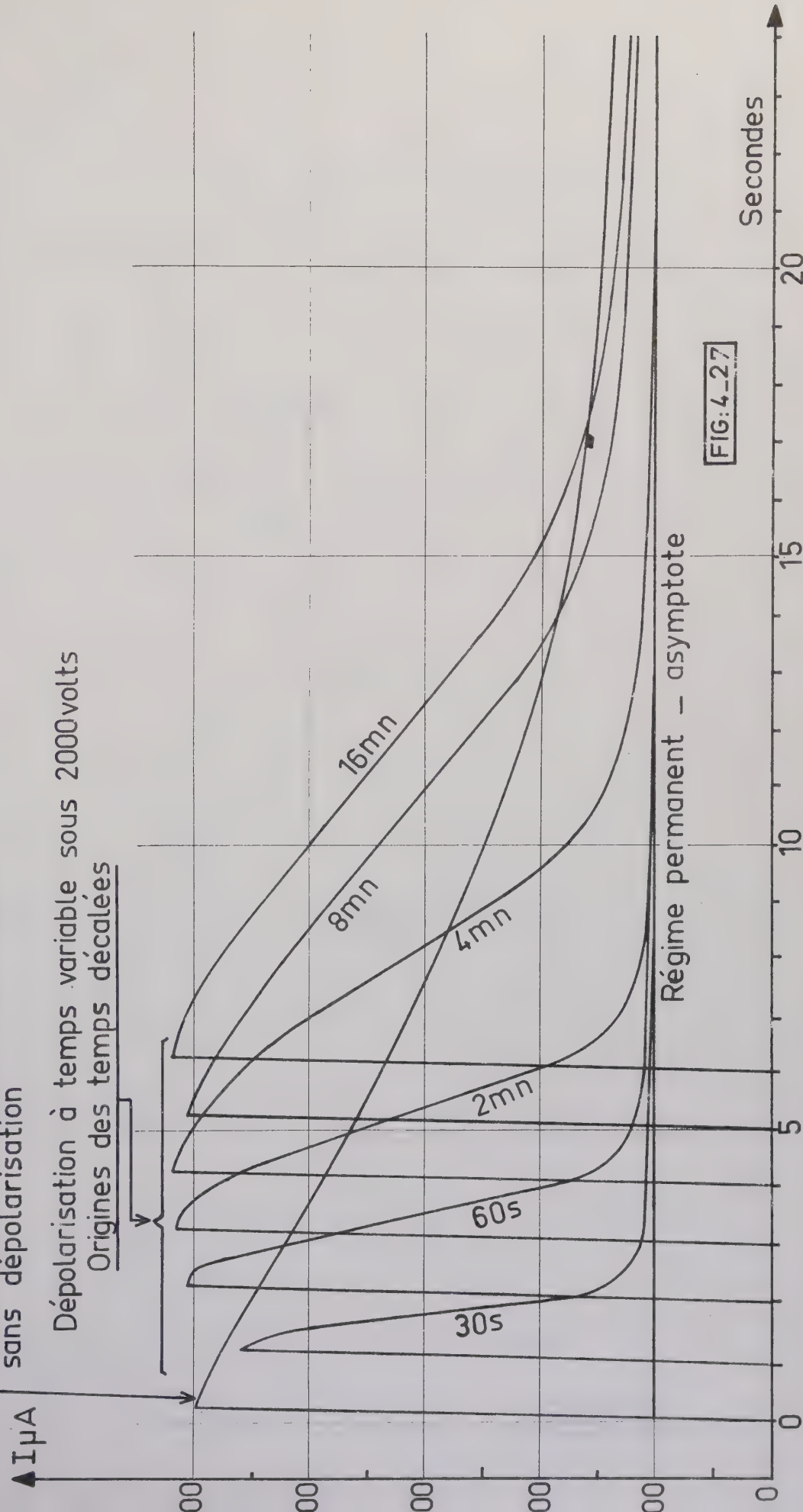


FIG: 4-27

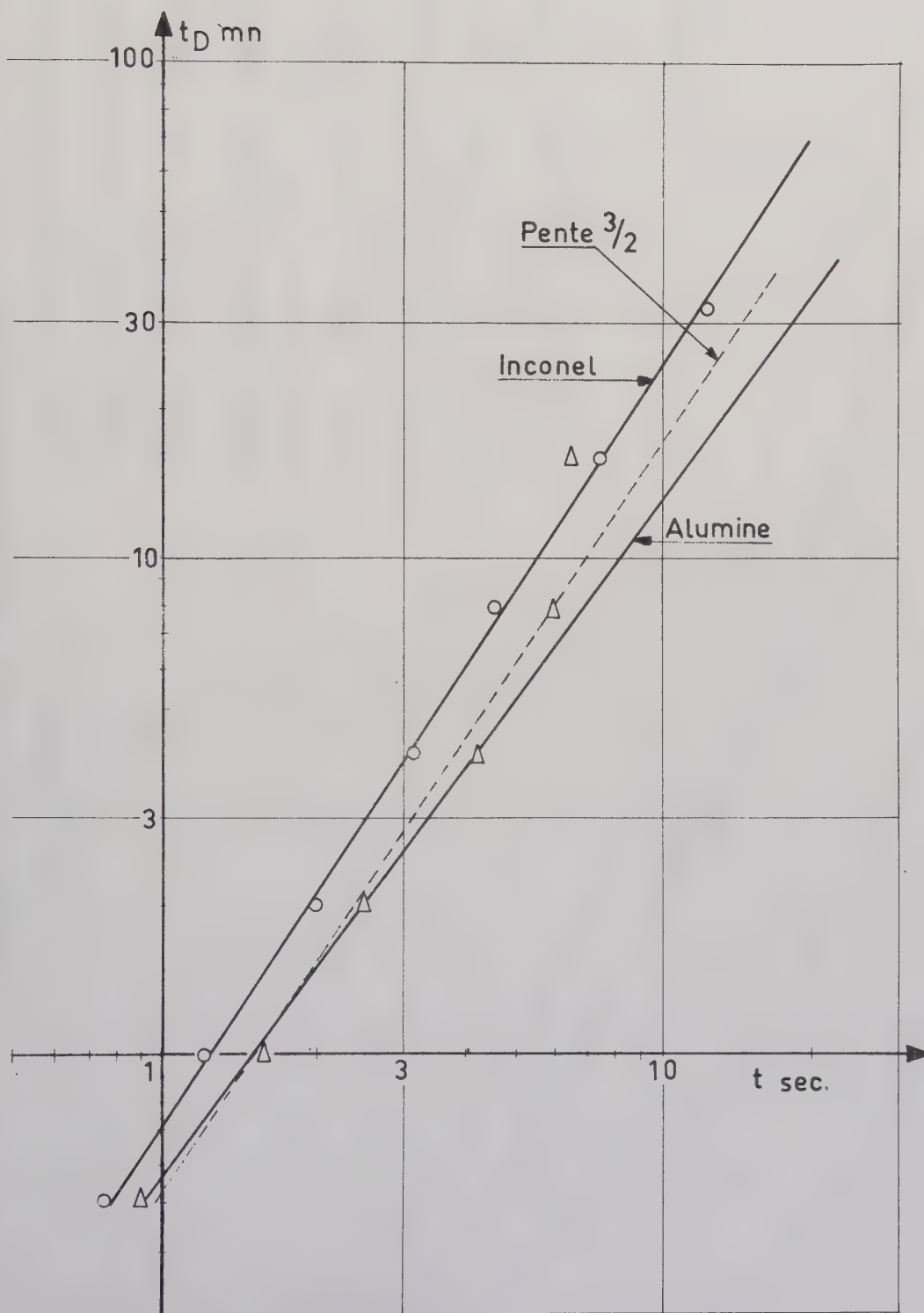
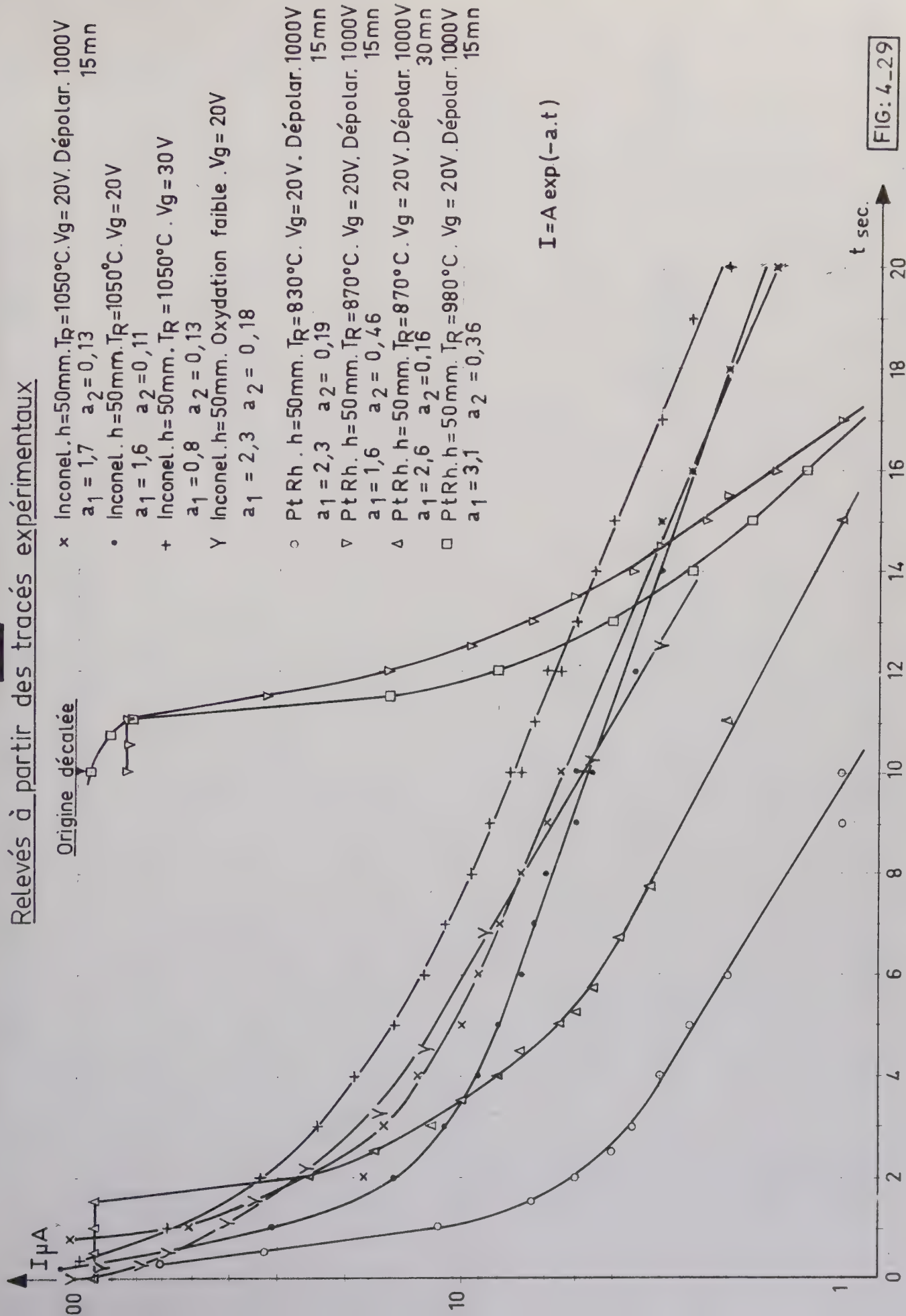


FIG: 4-28

COURANTS IONIQUES TRANSITOIRES A TENSION DE GAINE CONSTANTE

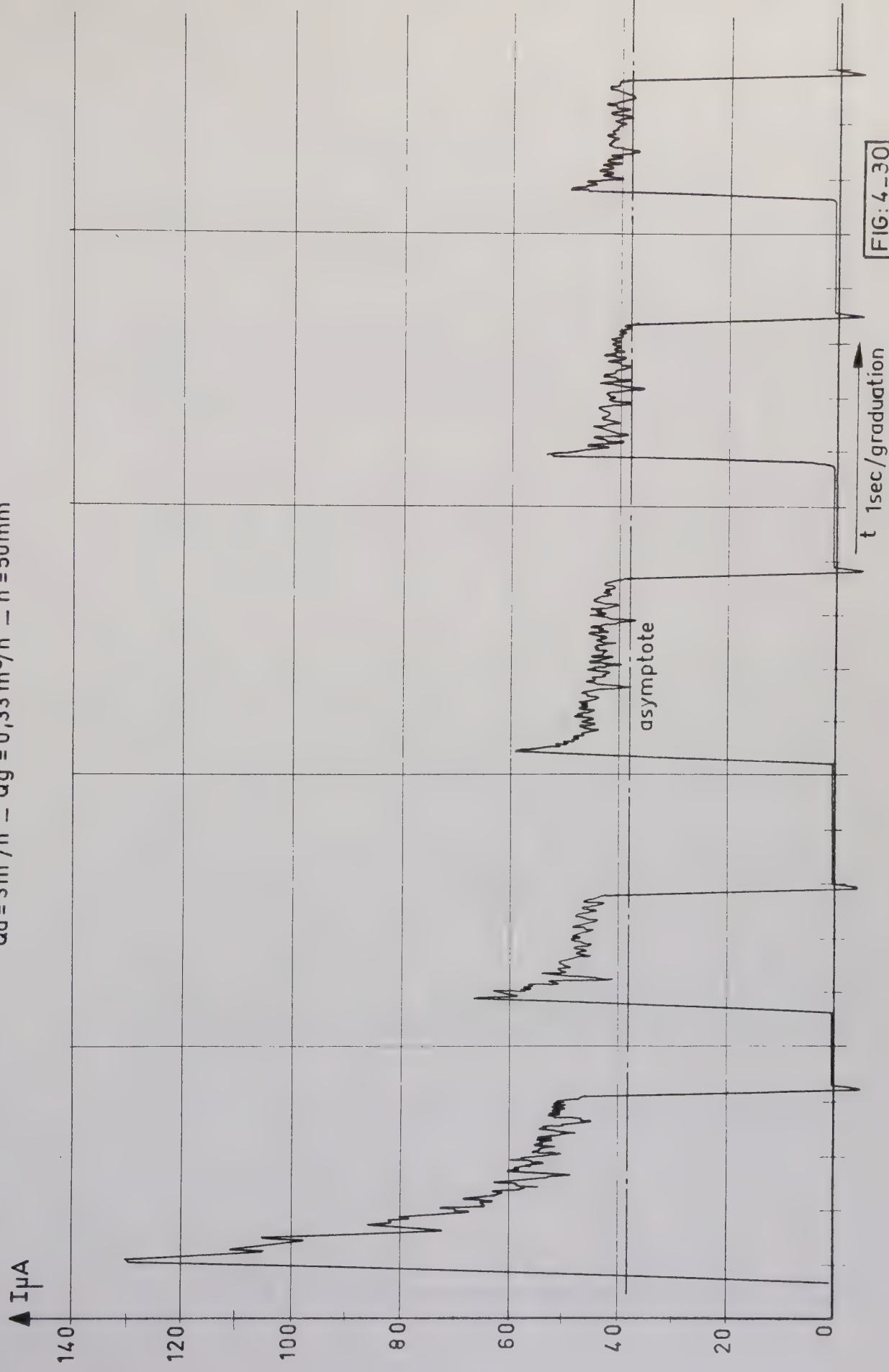
Relevés à partir des tracés expérimentaux



TRANSITOIRE INTERROMPU D'IONISATION POSITIVE DE SURFACE

Inconel oxydé $\varnothing$ 3 mm — Tension de gaine d'anode : 40V

$Qa = 3 \text{ m}^3/h$ — $Qg = 0,33 \text{ m}^3/h$ — $h = 50 \text{ mm}$



C H A P I T R E V

Les émissions de surface en régime permanent

5.1. - Théorie et Bibliographie

L'ensemble des expériences précédentes a permis de circonscrire parfaitement le phénomène de l'ionisation positive de surface, responsable des variations de chute de tension dans la gaine d'anode avec la température. Nous allons étudier celle-ci conjointement avec l'émission thermoélectronique sur l'électrode de platine.

Des atomes ou des molécules sont adsorbés par la surface chaude puis évaporés aussitôt dans un état ionisé. Depuis les travaux théoriques de Langmuir & Kingdon [34] ces phénomènes ont fait l'objet de nombreuses études notamment par DATZ et TAYLOR [35, 36] pour les alcalins et leurs sels sur le tungstène et, à un degré moindre, sur le platine.

Pour des champs électriques suffisamment élevés pour que la diffusion soit négligeable et suffisamment faibles pour qu'il ne se produise pas de saturation, la gaine se comporte linéairement (fig. 4.11), soit, pour notre flamme et une électrode d'environ 3 mm de diamètre, entre 10 et 50 volts appliqués entre brûleur et électrode. La chute de tension V_g dans la gaine d'anode peut donc être comprise, en gros, dans les mêmes limites pour avoir une relation linéaire entre elle et la densité de courant et il y a superposition des états d'équilibre, le courant total étant la somme du courant électronique et du courant d'ions positifs. Lorsque l'anode est froide, l'émission ionique est nulle, le courant est uniquement constitué par les électrons qui viennent de la flamme. A chaud, et dans des conditions convenables, il se superpose à ce courant électronique le courant d'ions positifs émis par l'anode. On peut donc séparer très facilement les deux contributions et étudier le courant ionique seul en fonction du temps ou de la température par différence du courant total et du courant électronique d'anode froide.

L'équation d'émission pour une surface homogène en l'absence de champ électrique est une application de l'équation de SAHA ; [37]

$$(1) \quad \frac{n_p}{n_a} = \frac{g_p}{g_a} \exp \frac{e}{kT} (\phi - v)$$

où n_p et n_a sont les flux d'ions positifs et d'atomes neutres de l'élément considéré, évaporés par cm²/sec de la surface chauffée.

g_p et g_o , les poids statistiques des états ionique et atomique de l'atome adsorbé, leur rapport valant 1/2 pour les alcalins.
 e , la charge de l'électron (on admet que les atomes sont ionisés une seule fois)
 k , la constante de BOLTZMANN,
 T , la température absolue de la surface emissive.
 ϕ , le potentiel d'extraction électronique de la surface
 V , le potentiel d'ionisation du métal adsorbé.

Il intervient dans cette équation les coefficients de réflexion des ions et des atomes sortant du métal, mais ils sont faibles et négligeables dans notre étude, où nous travaillons dans des conditions d'émission extrêmement difficiles (présence d'une atmosphère active à forte pression et des métaux alcalins mal définis).

De plus la surface n'est pas homogène car :

- le platine est allié à 10 % de rhodium
- les potentiels d'extraction ne sont pas connus pour les différents plans de cristallisation du platine
- outre les irrégularités de polissage, la surface présente des trous atomiques dans le réseau cristallin, dus à l'évaporation préférentielle du rhodium allié et des autres éléments adsorbés.

DATZ et TAYLOR [35] définissent un potentiel d'extraction effectif de 5,5 eV vers 2000°K et 5,48 eV vers 1700°K qui est nettement supérieur à la valeur de 5,36 eV et 5,32 eV de OATLEY [38] et NOTTINGHAM [39] et semble mieux convenir aux études d'ionisation de surface. Cette valeur de 5,5 eV est supérieure aux potentiels d'ionisation de tous les alcalins (cf. Tableau VII).

L'ionisation de surface est généralement étudiée dans le cas particulier suivant : le filament émissif, à température réglée, est soumis dans le vide au bombardement continu d'un faisceau de densité connue d'atomes neutres et l'on mesure la densité des ions émis par la surface.

Si l'on appelle n_o le flux d'atomes incidents on définira la probabilité que possède un atome incident de quitter la surface sous forme d'ion par le coefficient d'ionisation :

$$\beta = \frac{n_p}{n_o}$$

Il est lié au degré d'ionisation, $\alpha = \frac{n_p}{n_a}$

$$(2) \beta = \frac{\alpha}{1 + \alpha} = (1 - r_o) \left[1 + \frac{g_o}{g_p} \exp \frac{e}{kT} (V - \phi) \right]$$

où r_o est le coefficient de réflexion des atomes incidents sur la surface et qui peut être élevé.

Le métal ionisable peut avoir, dans notre étude deux origines :

- origine extérieure, par des particules provenant de la flamme.
- origine intérieure, le champ électrique provoquant une désorption des ions positifs du métal ou de l'oxyde.

Ceci est très spectaculaire dans le cas de l'alumine (§ 4.44) mais également visible sur le platine et l'inconel neufs et, d'une manière générale, tous les matériaux impurs contenant des alcalins et notamment les alliages réfractaires utilisés comme électrodes dans les dispositifs de surveillance de brûleurs (cf. annexes).

Dans les deux cas la relation (2) est applicable, le coefficient r_0 ne devant pas être interprété de la même façon. En pratique, on assiste à une montée très brusque du courant d'ions positifs quand la surface est portée au rouge naissant, ce courant se maintenant pratiquement à sa valeur maximale pour les températures les plus élevées jusqu'à la limite d'exploration vers 2000°K, bien qu'en théorie il doive décroître lentement pour tous les alcalins ionisés sur le platine par la présence du terme exponentiel négatif au dénominateur car :

$$V(N_a) - \phi(P_t) = 5,138 - 5,48 = - 0,342 \text{ eV.}$$

Dans le cas du tungstène ($\phi_w = 4,65 \text{ eV}$), le lithium et le sodium qui ont un potentiel d'ionisation plus élevé que le potentiel d'extraction du tungstène donnent une ionisation exponentielle, croissant avec la température. Le courant ionique suit alors la loi de SAHA-LANGMUIR, donnée par l'équation (1).

L'action d'un gaz électronégatif sur la surface émissive, sous forme adsorbée ou en combinaison chimique, provoque toujours une augmentation importante du potentiel d'extraction [44]. Même à des pressions gazeuses très faibles, de l'ordre de 10^{-4} mm Hg, on constate que l'émission d'un filament incandescent diminue avec le temps, d'autant plus rapidement que la pression est forte. Ce phénomène parfois décrit comme un "emitter poisoning" est caractéristique de l'adsorption sur le filament, de gaz électro-négatifs tels que l'oxygène et les halogènes. Il est difficile de contrôler et de reproduire les couches électro-négatives adsorbées, et il ne semble pas que les recherches aient été poussées aussi loin que celles concernant les éléments électropositifs qui, au contraire, favorisent l'émission thermoionique. S.T.MARTIN expose "l'effet dramatique" d'une couche électronégative adsorbée par la surface d'un monocristal de tungstène ; les propriétés émissives de la surface varient d'une façon très complexe et démontrent la futilité des essais d'interprétation sur les effets de telles couches, autrement que d'une manière qualitative.

L'équation d'émission électronique est de la forme :

$$(3) \quad I_e = S \cdot A_R T^2 \exp - \frac{e \phi}{kT}$$

où I_e est le courant électronique

S la surface équivalente de l'électrode

A_R la constante thermoionique réelle du métal

ϕ son potentiel d'extraction

En référence aux travaux de NOTTINGHAM [39], la constante A_R est faible pour des métaux activés par une couche non saturée d'un corps électropositif. Elle est élevée pour des métaux contaminés par des molécules ou des atomes électronégatifs, les valeurs expérimentales étant très supérieures à la constante théorique :

$$A = 120 \text{ amp/cm}^2 \cdot T^2$$

En résumé, pour un métal ayant adsorbé un corps électronégatif la loi d'émission thermo-électronique en fonction de la température reste valable dans sa forme générale, mais les grandeurs spécifiques du métal entrant en jeu dans l'équation d'émission sont considérablement perturbées : augmentation importante de A_R et de ϕ . Leurs effets sont inverses mais l'influence de ϕ est prépondérante en général.

En ionisation de surface, ce phénomène est utilisé pour la mesure du coefficient de réflexion et la détection des alcalins, notamment avec l'oxygène sur le tungstène [35]. En effet, le travail d'extraction de W est très grand, au moins égal au travail d'extraction de W augmenté de l'affinité électronique de l'oxygène soit

$$\phi_{(WO)} = \phi_{(W)} + V_{(O)}^- = 4,65 + 1,47 = 6,12 \text{ eV}$$

REIMANN et KLEIN donnent une valeur minimale de 6,24 eV, et le facteur de l'exponentielle de (2) vaut pour le sodium :

$$V_{(Na)} - \phi_{(WO)} = 5,138 - 6,24 = -1,102 \text{ eV}$$

On assiste vers 1100°K à une montée brutale de l'ionisation qui se maintient ensuite à 100 % du fait de la nullité de r pour l'oxyde. On est en droit de s'attendre à des résultats semblables avec d'autres corps électronégatifs comme les halogènes, et l'on devrait assister à la même montée très brutale de l'ionisation au rouge naissant sur du tungstène traité au chlore, le facteur de l'exponentielle de (2) valant alors :

$$V_{(Na)} - \phi_{(W + Cl)} = 5,138 - [4,65 + 3,79] = -3,30 \text{ eV}$$

Dans leur deuxième étude [36], DATZ et TAYLOR, exposant les résultats de l'ionisation des halogénures de potassium sur le tungstène et le platine, constatent bien un tel effet aux basses températures.

TABLEAU VII

ENERGIES CARACTERISTIQUES DES ATOMES, MOLECULES
ET RADICAUX RENCONTRES DANS L'ETUDE.

Corps	Potentiel d'extraction (eV)	1er Pot. d'ionisation Vi (eV)	Détach. Vertical ou Pot. de Electron d'attach. Vd (eV)	Références et Remarques
Cs		2,87		Vi cités par Datz et Taylor [35] d'après Nat. Bureau of Standards DC 1949 Circ. N° 467.
Rb		4,176		
K		4,330		
Li		5,300		
Na		5,120		
W	4,65 4,72 4,26.0	7,08		à 1600° K A.L.Reimann. Phys. Rev. à 2500° K 45.898 (1934) Valeurs extrêmes des ϕ des différents plans de cristallisation.
NO	6,24			Val. min. A.L.Reimann [40] et R.King [41]
Pt	5,48 5,5 5,36 5,32	8,96		à 1700° K Datz et Taylor [35] à 2000° K Oatley [38] entre 1700 et 2100° K. Nottingham [32]
Rh		7,46		Cités par Mc.Daniel [25]
Ir		9,2		
		(impact électro- nique)		
O		13,614	1,467	Affinité électronique au seuil de photo- détachement. (8450 Å) Branscomb [26] Hasted [19]
O ₂		12,2	0,15-0,6	

.../...

(Suite et Fin.)

ENERGIES CARACTERISTIQUES DES ATOMES, MOLECULES
ET RADICAUX RENCONTRES DANS L'ETUDE.

Corps	Potentiel d'extrac- tion (eV)	ler Pot. d'ioni- sation Vi (eV)	Détach ^t Vertical ou Energie Electron d'attach ^t Vd (eV)	Références et Remarques
OH		13,18	1,78 1,83 2,2 2,82	Affinité électron. au seuil de phot. (6970 Å) Val. moy. - Branscomb [29] H.O.Pritchard Chem. Rev. 52 (1953) 529. F.M.Page cité par Hasted [19]
Cl		13,01	3,79	Energie d'attachement direct Loeb [42] 1,38 eV par dissociation dans Cl ₂ .
HCl		12,90	2,64	V _d F.M.Page.Cité par [19]. D'après Loeb [42], attachement dissociatif à 0,7 eV sur HCl → Cl ⁻ .
HBr		12,09	3,03	V _d , F.M.Page cité par [19]
H ₂ O		12,61 7,34 8,5		Affinité protonique → H ₃ O ⁺ idem dans 2H ₂ O → H ₃ O ⁺ + OH ⁻ [19]
C		11,264		

sur W, dû à la formation d'une couche halogénée à haut potentiel d'extraction. Cela n'est cependant pas très visible sur les courbes qu'ils reproduisent. Par contre, à haute température cette couche se désagrège et les résultats sont comparables à ceux que donne le potassium seul.

Le comportement du platine est tout à fait différent, les halogènes ayant une puissante action inhibitrice. DATZ et TAYLOR donnent $\beta = 0,6$ à 1400°K pour K seul sur Pt, et $\beta = 10^{-3}$ pour KCl et $0,5 \cdot 10^{-3}$ pour HBr à la même température.

« D'autre part, les résultats sur le platine diffèrent profondément de ceux attendus de l'équation de SAHA-LANGMUIR qui prédirait essentiellement une ionisation complète ... Une vague explication en termes de contamination initiale de la surface n'est pas valable pour les mêmes raisons données dans la 1ère partie pour établir la reproductibilité et la pureté de la surface initiale du platine.

Une explication en termes d'une couverture partielle de la surface par des produits du faisceau incident du composé alcalin n'est pas plus admissible. Un film stable d'halogénure de platine aurait l'effet contraire, car son potentiel d'extraction élevé produirait essentiellement une ionisation complète. Des expériences ultérieures montrèrent que l'efficacité d'ionisation du platine pour le potassium n'était pas affectée par la présence simultanée de HBr gazeux à des pressions supérieures à celle du faisceau de potassium. »

Les auteurs optent finalement pour un très fort coefficient de réflexion des halogénures sur le platine, tout en laissant entendre que la question est loin d'être définitivement tranchée.

Si nous avons ainsi insisté sur les réflexions de ces auteurs c'est en raison de la grande importance de leurs travaux vis-à-vis de notre étude.

Si nos résultats expérimentaux ne peuvent prétendre à la même précision dans les mesures, leur reproductibilité et la pureté des gaz et des métaux dans les conditions d'expériences, ils recoupent cependant certains résultats de DATZ et TAYLOR, qui sont pratiquement les seuls d'après les répertoires de KWIENSKY [43] à avoir étudié l'ionisation de surface du platine. Il est d'autre part très téméraire d'extrapoler, ou simplement de rapprocher les résultats d'expériences menées dans des conditions aussi différentes que celles de ces auteurs vis-à-vis des nôtres, surtout en ce qui concerne la pression ($2 \cdot 10^{-7}$ mm de Hg en [35] et [36]), et la nature des gaz. Si, par contre, la quasi totalité de la bibliographie porte sur le tungstène ou ses alliages, il nous est totalement impossible d'utiliser un tel métal qui s'oxyde extrêmement vite aux températures moyennes.

5.2 - Etude expérimentale

L'application d'une tension constante brûleur-électrode à l'inconvénient de cumuler toutes les chutes de tension, la tension dans la gaine d'anode évoluant avec la densité de courant. Malgré ses inconvénients, nous utiliserons donc une sonde de potentiel à la limite de la gaine thermique, insérée dans une boucle d'asservissement maintenant la tension de gaine constante (Fig 2.7.). La tension appliquée peut-être positive ou négative, permettant ainsi d'étudier l'émission ionique et l'émission électronique de la même électrode, son courant étant proportionnel aux flux d'ions positifs et d'électrons. Le choix de cette tension est un compromis entre, le potentiel de plasma fluctuant de 2 V à 2,6 V (pour la tension de gaine négative, principalement influencé par l'effet thermique de l'électrode et de la sonde) et une tension trop élevée provoquant une amorce de saturation de gaine vers 50 V. Les mesures ont été effectuées pour plusieurs tensions de gaines, hauteurs d'électrode, et débits d'air.

5.2.1 Emission électronique

La tension entre sonde et cathode est appliquée en permanence, de façon à éliminer tout transitoire. On relève la valeur du courant dans le circuit extérieur en fonction de la température de brillance de la cathode.

On détermine au moyen d'un abaque la température réelle absolue de l'électrode et l'on trace la courbe en coordonnées linéaires pour déterminer l'asymptote exacte, qui, dans la région intéressée (entre 1200 et 1700°C), est légèrement plus élevée que la valeur du courant à froid (fig 4.22). Elle correspond au courant d'ions positifs collectés par la cathode, quelle que soit sa température.

TABEAU VIII

Emission électronique de l'électrode de platine dans la flamme de gaz naturel et air. Dec Melker $\varnothing$ 40 mm. $Q_g = 0,33 \text{ m}^3/\text{h}$.

<u>Paramètres imposés</u>	: h = hauteur d'électrode négative (cathode)
	V_g = tension de gaine de cathode
	Q_a = débit d'air
<u>Variable</u>	: température de cathode
<u>Fonction</u>	: courant d'émission
<u>Grandeur mesurée</u>	: = potentiel d'extraction, erreur maximale - 1 volt.

TABLEAU VIII

h cm	$\frac{V_2}{m^2/h}$	V_g Volts	ϕ Volts	Remarques
20	2,8 2,8 2,8 2,8	20 5 10 20 30 40	5,1 7,8 8,2 7,0 6,4	1ère série de mesures. } V trop faible. Variations dues au potentiel de plasma
35	2,8	10 20	6,6	
50	2,8 2,8 3 3,2 3,6	20 40 40 4 40	6,5 6,4 5,5-8, 5,5-7, 8,3	1ère série ϕ faible pour T faible - idem -
50 75	2,8	20	9,0	Electrode coudée en platine traité au chlore
75	2,8 2,8 3,2 2,8	20 20 40 40 20	7,0 6,4 6,2 5,3-7,8	1ère série ϕ faible pour T faible
100	2,8 2,8 2,8 2,8 2,8 2,8 2,8	20 20 40 20 20 20 20	7,0 6,9 5,0-6,5 5,6 7,2 8,5 8,5	1ère série ϕ faible pour T faible
125	2,8 2,8	20 40	5,6 7,1	Pour $h = 125$ et 150 , bruit de fond important.
50	2,8 2,8	20 20 40	3,7 4,9	1ère série

On reporte ensuite, point par point, la différence entre les valeurs relevées du courant et l'asymptote en coordonnées semi logarithmiques, en fonction de l'inverse de la température absolue.

Les figures 4.23 et 4.24 sont données à titre d'exemple. On détermine la pente moyenne de la droite expérimentale, ce qui donne directement la valeur du potentiel d'extraction ϕ du métal. L'équation d'émission (3) comporte un facteur T^2 dont la variation est négligeable en pratique, compte tenu des fortes valeurs de ϕ et des erreurs expérimentales très importantes qui, dans certains cas, peuvent atteindre 1 eV sur la détermination de ϕ .

Bien que de telles conditions d'expérience soient peu orthodoxes et se rencontrent rarement chez des chercheurs soucieux de rigueur, les résultats obtenus sont cohérents et explicables par l'empoisonnement thermique.

Au cours d'une première série de mesures, on a constaté que ϕ avait une valeur faible près de la zone de chimionisation, de l'ordre de 5 eV puis croissait régulièrement jusqu'à 75 et 100 mm où il atteignait 7 eV puis décroissait ensuite pour 150 mm à 3,7 eV. A cette dernière hauteur les mesures sont difficiles en raison de l'instabilité du panache qui bat, est sensible aux courants d'air et surtout contient plus de poussières que le bas de la flamme.

Le rôle des poussières est en effet très important. Celles-ci ont tendance à diminuer localement la valeur de ϕ à l'endroit où elles se collent à la cathode, ce qui se traduit par une diminution globale du potentiel d'extraction apparent.

De la même façon, la valeur de 5,1 eV qui est légèrement inférieure à celle du platine pur (cf. tableau VII) est explicable d'une part par la présence du rhodium et l'inhomogénéité de la surface, de cristallisation complexe, percée d'une multitude de trous de dimensions atomiques (patchy surface) dans lesquels viennent se piéger des atomes, des radicaux ou des molécules. KAMINSKY [43] dresse un panorama très complet de cette question complexe et nous nous contenterons d'étudier le cas particulier de l'électrode dans la flamme, sans nous étendre sur les généralités.

L'adsorption de corps électronégatifs augmentant ϕ d'une valeur au moins égale à leur affinité électronique, si nous prenons 5,5 eV pour le platine et ajoutons à

cette valeur le potentiel d'attachement de l'oxygène ou du radical hydroxyle, nous obtenons respectivement 6,97 eV et 7,28 eV.

Reportons-nous aux résultats du tableau VIII ; les valeurs obtenues pour un débit d'air de 2,8 m³/h sont comprises entre 6,4 et 7 eV pour des tensions de gaine de 20 et 40 volts. Pour $h = 20$ mm, on a reporté dans le tableau deux mesures effectuées à 5 et 10 volts.

Elles sont visiblement aberrantes en raison de la fluctuation permanente du potentiel de plasma due aux variations des débits de la flamme et de sa variation en fonction de la température de la sonde et de la cathode. Toutes les autres mesures ont été systématiquement menées à 20 et 40 volts.

Le report des points en coordonnées semi-logarithmiques donne, en général, une faible dispersion sur la droite moyenne, cependant, la pente étant relativement forte, une erreur d'évaluation de 0,5 eV est concevable, et dans certains cas les fluctuations du courant, surtout aux températures élevées, cumulées avec les erreurs de lecture de la température au pyromètre à filament disparaissant, peuvent conduire à une erreur de 1 eV.

La fourchette précédemment indiquée, de 6,4 à 7 eV pour la flamme en défaut d'air, est à peine compatible avec les valeurs de 6,97 et 7,28 eV. Cette fourchette se maintient pourtant tout au long du panache, sauf pour $h = 150$ mm où la situation est particulière. Si, par contre, on prend pour le platine, un potentiel d'extraction de 5 ou 5,1 eV justifiable par la présence d'alcalins par plaques diffuses sur la cathode, et que l'on ajoute à cette valeur les affinités électroniques de O et OH les valeurs obtenues, plus faibles de 0,4 à 0,5 eV tombent dans la fourchette expérimentale. Cependant on peut objecter que la flamme en défaut d'air contient peu d'oxygène libre et de radicaux OH, neutres ou ionisés négativement.

Il suffit en fait d'une quantité très faible d'éléments électronégatifs pour former une couche continue sur l'électrode.

Pour des débits d'air plus élevés ϕ croît d'une manière régulière pour atteindre 8,5 eV à 3,4 et 3,6 m³/h, ce qui correspond à un léger excès d'air. Un tel résultat, qui correspond à une augmentation de ϕ de 1,5 eV, n'est pas facilement explicable même si l'on adopte des valeurs de 2,2 ou 2,82 eV pour OH.

Indépendamment des deux séries, on a effectué une mesure de ϕ sur l'électrode coudée traitée au chlore utilisée au paragraphe 4.41. La valeur de ϕ s'élève ici à 9 eV pour $h = 50$ et 75 mm et $Q_a = 2,8$ m³/h.

Avec une énergie d'attachement direct de 3,79 eV prise pour affinité électronique du chlore, les ordres de grandeur sont respectés ($\phi_{Pt} + A_{Cl} = 5,1 + 3,8 \simeq 8,9$ eV), mais il n'est guère possible de pénétrer plus en avant dans une analyse détaillée des résultats.

5.22 Sommet des transitoires: ionisation par les alcalins

Voyons maintenant l'ionisation de surface, l'électrode étant positive. Le processus expérimental est un peu plus complexe : pour chaque valeur de température de l'électrode, celle-ci est d'abord dépolarisée par une tension négative de 2 500 volts appliquée pendant deux minutes au moins. La sonde de potentiel est ensuite branchée à son voltmètre et l'on ferme alors brusquement le circuit asservi.

La tension anode-brûleur s'établit instantanément (cte de temps inférieure à la micro-seconde), de façon que la tension anode-sonde soit égale à la valeur affichée. On assiste alors à la montée très brutale du courant dès le rouge naissant (fig. 4.24), le transitoire étant de courte durée. La valeur maximale se maintient jusqu'à 1000°C puis elle commence à décroître, le pic transitoire disparaissant complètement vers $T_R = 1450^\circ\text{C}$, rattrapant ainsi la courbe inférieure du courant de palier qui est très stable et bien reproductible.

Il n'en est pas de même du courant de pic qui fluctue d'une mesure à l'autre dans des proportions énormes entre sa valeur maximale et la courbe inférieure. Son allure globale, jusqu'à 1000°C, correspond bien au phénomène d'ionisation de surface d'un métal alcalin sur un métal à potentiel d'extraction élevé.

L'origine des alcalins, et principalement du sodium, provoquant cette ionisation de surface, est double. Dans un premier temps, lorsque l'électrode est neuve, il se produit une désorption des alcalins contenus dans le réseau cristallin du platine, sur une épaisseur très faible, probablement de l'ordre de quelques intervalles atomiques. Cette désorption se fait surtout

lorsque la tension est appliquée, le courant se maintient à une valeur élevée.

Lorsque la densité d'alcalins diminue dans les premières couches du réseau cristallin de l'anode, le courant diminue. Si la tension est supprimée, il se produit à l'intérieur du métal chaud une redistribution des atomes alcalins venant de couches plus profondes et si la tension est appliquée à nouveau, il se produira une nouvelle désorption rapide dans les premières couches (petit transitoire) qui conduira à un faible courant dans un temps court. Cependant, ce mécanisme ne peut expliquer les pics transitoires élevés qui se produisent au bout d'une vingtaine d'heures de fonctionnement, l'électrode ayant été soit "dépolarisée" par une tension négative importante, soit laissée dans la flamme ou à l'extérieur en l'absence de tension appliquée, pendant une demi heure environ.

Ce phénomène de "dépolarisation" nous a égarés pendant longtemps dans la recherche du mécanisme de production des transitoires, car il ressemble à une désorption gazeuse, soit d'atomes ou de radicaux électronégatifs, tels que O et OH, soit des ions négatifs de ces corps susceptible de produire une inhibition de l'émission thermoionique.

Les alcalins émis par ionisation de surface lors d'un transitoire provoqué par application brusque de la tension proviennent simplement d'un dépôt superficiel des poussières de l'atmosphère entraînées par convection avec l'air secondaire, ou des impuretés venant du brûleur avec le gaz ou l'air primaire. Il y en a très peu, certaines parmi les plus grosses s'ionisent dans la flamme en laissant une trace visible, généralement jaune, traduisant la présence principale du sodium.

Leur fréquence peut être évaluée à environ 2 à 3 par seconde, souvent moins. Cette quantité, vaporisée et partiellement ionisée dans la flamme, est cependant suffisante, lorsque l'électrode est à une température basse, pour se condenser en partie sur elle, soit en l'absence de champ, soit en présence d'un champ inverse, et pour être ensuite émise sous forme ionisée dès qu'un faible champ direct est rétabli.

Plusieurs expériences permettent de se rendre compte indirectement de ce phénomène de dépôt :

- a) vers le haut du panache, $h = 150$ mm, le transitoire de courant dure beaucoup plus longtemps que près de la zone de réaction, car le

courant ionique est plus faible et le flux d'ions également plus faible. Une même réserve de sodium s'épuise donc moins vite en haut du panache.

- b) lorsque la tension anode-sonde croît, le courant de pic transitoire croît proportionnellement mais il dure en général moins longtemps, ce qui signifie qu'on doit attribuer ce courant à une émission ionique directe de l'électrode d'une même quantité de matière pendant un temps plus court.

De toute façon, les conditions expérimentales sont très difficiles car on ne peut pas se rendre maître, dans l'état actuel de notre dispositif expérimental, de la quantité de poussières alcalines qui rencontrent l'anode et il serait vain de vouloir exploiter le nuage de points obtenus comme sommets des transitoires pour en déduire la valeur de β ou l'exposant $(V - \phi)$ de l'équation d'ionisation.

Une voie d'approche consisterait à utiliser l'artifice de la méthode des 3 caractéristiques : l'électrode badigeonnée de chlorure de sodium est maintenue à une température inférieure au rouge naissant et l'on relève le courant en fonction de la température, autour de cette zone. Malheureusement, si l'expérience est théoriquement valable, les résultats sont inexploitable en ionisation de surface car le courant ionique obtenu se fixe à une valeur maximale dépendant plus de la température de la flamme que celle de l'électrode et l'on n'obtient pas la décroissance lente du courant lorsque croît la température, ce qui permettrait de déterminer $(V - \phi)$, comme dans les expériences de DATZ et TAYLOR.

L'étude de TURCOTTE : "Effets de surface dans des produits de combustion ensemencés" [21] pourrait également constituer une approche très intéressante de la question, mais l'auteur ne sépare pas les effets à la cathode et à l'anode toutes les deux placées dans une flamme ensemencée, si bien que l'émission électronique à la cathode, en fonction de la température, masque complètement les phénomènes d'anode

Nous concluons en reconnaissant dans ces phénomènes transitoires l'ionisation de surface de métaux alcalins déposés à la surface de l'anode, mais en avouant l'impossibilité d'une étude poussée de cette ionisation dans nos conditions d'expérience. Le chapitre VI fait le point de la question sur l'étude de ces transitoires.

523 - Courant de stabilisation

La montée du courant ionique avec la température pour la courbe de stabilisation asymptotique en fonction du temps est progressive et les tracés en coordonnées semi-logarithmiques en fonction de $1/T$ montrent que le phénomène répond à une loi exponentielle semblable à l'émission électronique : si le courant ionique suit directement la loi de SAHA-LANGMUIR, équation (6), cela signifie que le potentiel d'extraction du platine est inférieur au potentiel d'ionisation du corps qui s'ionise à sa surface. Dans cette ionisation de surface particulière, on définira un équivalent Ψ , potentiel d'extraction ionique apparent du métal qu'il devient possible de déterminer graphiquement à partir de l'expérience.

[En utilisant la relation $V = \Psi + \phi$, on doit théoriquement pouvoir déterminer le corps ionisé à la surface du platine par sélection des potentiels d'ionisation dans les tables de constantes.

Dans le tableau IX sont rassemblés tous les résultats expérimentaux obtenus avec l'électrode de platine rhodié. Ils sont disposés comme dans le tableau VIII. Les essais ont été faits en trois séries successives alternées avec les mesures en tension inverse.

Les résultats sont apparemment très disparates, étant compris entre 3,7 et 6,6 eV si l'on exclut $h = 150$ mm.

La tension anode-sonde et la hauteur ont peu d'influence sur la valeur de Ψ . L'effet du débit d'air est très discutable, par contre, les résultats obtenus lors de la troisième série, pour $h = 20$ et 30 mm, sont supérieurs à ceux des deux premières. Il semble que le vieillissement de l'électrode se poursuive sur des temps de l'ordre de 100 heures, probablement par désorption du sodium et des autres impuretés.

Un essai particulier a été fait avec l'électrode coudée traitée au chlore ; pour $h = 20$ elle donne $\Psi = 4,9$ eV, mais pour $h = 50$ et 75 mm, elle donne $\Psi = 7$ eV, soit la valeur la plus élevée du tableau.

...

TABLEAU IX

Emission d'ions positifs par l'électrode de platine

Flamme gaz naturel de Lacq et air Bec Meker $\varnothing$ 40 mm $Q_g = 0,33 \text{ m}^3/\text{h}$ Electrode : Tube de Pt Rh 10 % $\varnothing$ 2,4 mmParamètres imposés : h = hauteur de l'anode. V_g = tension de gaine d'anode Q_a = débit d'airVariable : température d'anodeFonction : courant d'émission ioniqueParamètre mesuré : $\psi = V - \phi$ = potentiel d'extraction ionique apparent
erreur moyenne : ± 1 volt.

h	Q_a m^3/h	V_g Volts	ψ Volts	Remarques
10	3	20	4,4	
20	2,8	10	4	1ère série
	2,8	20	5,3	3ème série
	3,2	20	6,6	
20	2,8	10	4,9	Electr. coudée Pt traitée au chlore
35	2,8	20	6,6	3ème série
	3,2	20	6,6	
50	2,8	10	4	1ère série
	2,8	20	4,3	
	3	20	2,7 - 4,5	
	3,4	20	4,7	
	3,6	20	4,9	
75	2,8	10	4,7	1ère série
	2,6	10	6,0	
	2,8	10	5,1	
	3		4,8	
	3,2	10	4,0	
	2,8	40	6,2	
	3,2	40	5,8	
	3	20	3,7	
	3,2	20	3,7	

TABLEAU IX
(Suite et Fin)

h	Qa m ³ /h	V volts	ψ volts	Remarques
50 & 75	2,8	10	7	Electr. coudée Pt traitée au
100	2,8	10	4,7	lère série
	2,8	10	5	
	3,2	10 & 20	6,2	
	2,8	20	6,2	
	3	20	3,7 - 5,7	ψ faible pour T faible
	3,6	10	3,7 - 5,7	id.
	2,8	40	5,1 - 6,2	id.
	3,2	40	4,8 - 6,2	id.
125	2,8	10	6,0	
	2,8	40	4,5	
150	2,8	10	3	lère série
	2,8	40	3,1	

Si l'on confronte maintenant les tableaux VIII et IX, en appairant les hauteurs et les débits d'air et en effectuant la somme $\phi + \psi$, on obtient le tableau X dans lequel on remarque que la plupart des résultats se situent entre 11 et 13 eV. De telles énergies sont-elles compatibles avec l'ionisation positive d'un corps à la surface du platine, ou, au contraire, ne s'agit-il pas de l'ionisation d'un alcalin désorbant en faible quantité du platine, cette désorption étant fonction de la température ?

Examinons d'abord la première hypothèse. Dans cette gamme d'énergies d'ionisation ne se trouvent pas de métaux habituels mais, au contraire, des métalloïdes et certains de leurs dérivés et en particulier le carbone, l'oxygène et l'eau. Entre 1800 et 2000°K, le platine est un catalyseur extrêmement actif dont l'action est très mal connue, les domaines étudiés se situant en général entre la température ambiante et le rouge naissant. Il est donc possible d'envisager l'ionisation des produits de combustion de la flamme par leur contact avec l'électrode. La variation des valeurs moyennes de $V = \phi + \psi$ avec le rapport air/gaz étant justifiée par la variation de la composition des gaz brûlés.

On ne doit cependant pas perdre de vue que les chiffres donnés pour ϕ et ψ ont un sens et une valeur bien précis et la valeur de V , obtenue par leur sommation, doit être considérée avec beaucoup de circonspection. En effet, la valeur moyenne du travail d'extraction d'une surface polycristalline telle qu'elle a été obtenue à partir des mesures d'émission thermo-électronique (EM) n'est pas identique à la valeur de l'on obtient à partir de mesures d'ionisation positive de surface (PSI) dans des conditions expérimentales parfaitement déterminées et rigoureuses.

En effet, dans le premier cas, il y a dominance de l'émission à partir des zones à potentiel d'extraction minimum ($\phi_{\min}$) [45], tandis que dans le second cas ce sont les zones à $\phi_{\max}$ qui dominent [43]. L'écart peut atteindre 1 eV ou plus, comme dans le cas du tungstène pour lequel les valeurs extrêmes des ϕ des différents plans de cristallisation varient de 4,2 à 6 eV. Pour le platine, ces valeurs ne sont pas connues.

TABLEAU X

SOMME DU POTENTIEL D'EXTRACTION ELECTRONIQUE ϕ
 ET DU POTENTIEL D'EXTRACTION IONIQUE ψ
 PARTIR DES TABLEAUX VIII ET IX.

h	Qa	$\phi + \psi$	Remarques
20	2,8	9,1	1ère Série
	2,8	12,3 11,7	3ème Série
35	2,8	13,0	id.
50	2,8	10,5 10,7 8,2 -12,8 13,2	1ère Série
	3 3,6		
75	2,8	11,7 11,5 12,6 10,2 12 11,5	1ère Série 10 V 10 V
	3,2		
100	2,8	11,7 11,9 12,7 10,1 - 12,7 11,3 13,4 14,2	1ère Série Trois résultats id.
	3 3,2 3,6		
125	2,8	11,6	10V et 40V
150	2,8	6,7 8	
50 & 75	2,8	16	Electrode soudée traitée au chlore

Dans le cadre de la seconde hypothèse, nous avons constaté au cours des mesures successives à température variable sur l'électrode de platine, que l'exposant Ψ avait tendance à augmenter. Ainsi au cours des trois séries de mesures aux faibles hauteurs Ψ a augmenté de plus de 2 eV. Par contre, l'exposant ϕ est resté à peu près constant dans le temps, le seul indice d'évolution étant, du côté de l'émission électronique une baisse légère de la constante d'émission A_R .

La somme $\phi + \Psi$ a donc augmenté de la même quantité, et l'on ne voit pas, a priori, pourquoi dans les mêmes conditions d'expérience il se serait produit un changement du corps ionisé à la surface du platine, le nouveau corps ayant un potentiel d'ionisation V_1 supérieur de 2 eV au précédent.

Des réflexions semblables ont été inspirées à KIM HENG PONG et SOKOLSKAYA [46] par le comportement de Na et Li sur le platine. Au lieu d'admettre un très fort coefficient de réflexion, variable avec la température pour expliquer la faible valeur du coefficient d'ionisation de Na sur Pt comme proposé par DATZ et TAYLOR, les auteurs précédents attribuent cette faible valeur au développement de couches fortement chimisorbées sur le platine, qui, à cause de leur caractère semi-conducteur, masquent l'ionisation normale.

Comme le fait ressortir KAMINSKY, la résolution de telles questions requiert des recherches plus approfondies, à peine entreprises, sur l'ionisation des alcalins sur le platine.

Nous pensons que, pour expliquer correctement nos résultats, il est raisonnable d'adopter une position intermédiaire en acceptant la première hypothèse d'ionisation positive de corps comme le carbone (11,256 eV) et la vapeur d'eau (12,61 eV) ou de corps partiellement oxydés que l'on trouve dans les queues de combustion comme HCHO (10,88 eV), HCOOH (11,51 eV), OH (13,18) avec, peut-être, nouvelle formation de CHO^+ et H_3O^+ auquel nous accorderons une mention spéciale et en expliquant l'évolution des valeurs expérimentales de $\phi + \Psi$ par la présence de sodium en proportion décroissante avec le vieillissement de l'électrode. La présence de 10 % de rhodium dans le platine complique également le problème par son évaporation progressive.

Les alcalins peuvent être considérés comme alliés au platine tout comme le rhodium. Vers 2000°K le platine lui-même a tendance à s'évaporer et une partie s'ionise, pouvant contribuer également au courant ionique enregistré.

Dans les sources à ionisation de champ, les molécules à dipôles permanents provoquent de sérieuses perturbations car elles se condensent sur l'électrode, généralement ponctuelle et s'ionisent par différents mécanismes. Ainsi H_2O donne H_3O^+ comme premier ion positif et se condense dès que sa pression partielle dépasse 10^{-10} mm Hg [47]. Dans la gaine d'anode de notre flamme, le champ est très faible mais il est possible d'envisager une ionisation catalytique de l'eau par le platine donnant H_3O^+ entre 1700 et 2000°K.

Enfin la dernière ligne du tableau X donne un $\phi + \psi$ de 16 eV pour l'électrode coudée précédemment traitée au chlore. Une telle valeur vient renforcer l'hypothèse de l'évaporation et de l'ionisation partielle des constituants de l'électrode mais elle n'en constitue pas une justification. Une étude systématique serait nécessaire.

524 - Comportement de l'Inconel

La méthode expérimentale utilisée sur le tube de platine a été appliquée à un tube d'inconel de 3 mm de diamètre, oxydé pendant une dizaine d'heures dans la flamme. Les résultats se sont montrés décevants en raison, d'une part de l'obligation de limiter la température vers 1300°C pour éviter la fusion, et d'autre part de la fissuration de la couche d'oxyde par différence de dilatation thermique.

Dans cette gamme de températures, les courants d'émission sont faibles et à partir de $h = 75$ mm, il est impossible d'avoir des résultats valables pour des tensions de gainc. de 20 ou 40 volts. Pour la flamme habituelle, $Q_a = 2,8$ m³/h, nous avons obtenu les résultats suivants :

$h = 20$ mm	$\phi = 2,4$ $\psi = 2,1 \text{ à } 2,4$	$\phi + \psi = 4,8$ eV
$h = 50$ mm	$\phi = 3,3$ $\psi = 2,9$	$\phi + \psi = 6,2$ eV

L'effet du sodium est, ici, très net, aussi bien sur l'émission électronique que sur l'émission positive de surface, les coefficients d'émission en sont considérablement

diminués, les valeurs normales de ϕ pour les oxydes de Nickel, de Chrome, de Fer étant normalement beaucoup plus élevées. Ces grandeurs ne sont pas données dans la littérature, mais on peut procéder comme pour le tungstène en ajoutant au potentiel d'extraction du métal l'affinité électronique de l'oxygène? Ceci conduit, dans tous les cas, à des valeurs de l'ordre de 6 à 7 eV.

Il semble que sous l'effet d'un faible champ électrique, les atomes alcalins à l'état adsorbé ou allié dans l'inconel soient désorbés par le métal en cours d'oxydation et migrent vers l'extérieur à travers la couche d'oxyde, suivant ainsi le chemin inverse des atomes d'oxygène qui vont oxyder le métal [48]. Nous avons déjà décrit une telle migration sous forme ionique à travers la paroi de l'électrode tubulaire en alumine frittée. Dans le cas de l'inconel, cette désorption peut être suffisamment faible pour ne pas être visible mais provoquer cependant une modification sensible des coefficients d'émission comprise entre 0 et 5,14 eV, potentiel d'ionisation du sodium.

[Au bout d'une dizaine d'heures d'oxydation, les résultats sont stables, un régime permanent de migration et d'oxydation s'est installé et peut être rompu par une dépolarisation sous forte tension inverse qui détruit la distribution des ions alcalins dans l'oxyde et en surface.

Comme sur le platine, le chlore et le brome ont un effet inhibiteur important et permanent qui augmente de plusieurs eV le coefficient d'extraction ionique ϕ , au point que les mesures ne deviennent plus valables du fait de la très faible valeur des courants ioniques au-dessous de 1300°C. Cet effet du chlore peut être expliqué par la formation d'un composé halogéné de l'alcalin et non de l'oxyde métallique de l'électrode, ou plus simplement un chlorure de sodium à l'intérieur de l'oxyde. Pourtant l'application extérieure de NaCl ne provoque pas une telle inhibition comme ce fut constaté à maintes reprises au cours des expériences.

Nous en revenons donc au problème, non résolu, qu'exposaient DATZ et TAYLOR concernant les halogénures alcalins et que nous ne pouvons mieux résoudre qu'eux.

Avec les méthodes appliquées, nous devons constater que nous n'avons pu mener jusqu'au bout l'étude fixée au § 4.42, en particulier l'analyse du mécanisme d'action des corps

électronégatifs qui ont un rôle inhibiteur certain puisque les potentiels d'extraction mesurés sur le platine et sur l'inconel sont fonction de la hauteur de l'électrode dans la flamme. En effet, la flamme est un milieu de composition trop complexe et trop variable pour que l'on puisse y fixer avec précision le paramètre chimique étudié et séparer sa contribution de celle des autres grandeurs. N'oublions cependant pas que notre but est l'étude globale des contacts flamme-électrodes. Une étude fine nécessiterait l'élaboration d'un plasma artificiel confiné de corps très simples au contact d'un métal d'une grande pureté, ce qui sort complètement du cadre de cette thèse et de nos possibilités.

On ne peut, en effet, obtenir de flamme sans poussière ou de métal sans alcalins, le dosage de ceux-ci est de plus très difficile en pratique.

Si l'on réalise que 1 milligramme de sodium donne par ionisation positive complète à la surface du métal un courant de 100 microampères pendant 11 heures, on se rend compte de la difficulté des mesures en régime permanent, mais surtout en régime transitoire où une infime poussière peut perturber d'une manière incontrôlable un transitoire d'une dizaine de secondes.

53 - Ionisation positive de surface dans l'air et la vapeur d'eau

L'utilisation pratique de l'ionisation positive de surface est très délicate à mettre en oeuvre en raison de son instabilité dans le temps et avec la température. Des exemples en sont donnés en annexe. Dans le domaine de la M.H.D., elle a un rôle important à jouer dans les perspectives d'avenir pour l'amélioration des contacts électrode-plasma, principalement dans le cas d'électrodes en oxydes réfractaires portés à haute température, au sein desquels se produit une migration des métaux alcalins sous l'influence du champ électrique.

De telles études, en cours dans d'autres laboratoires, doivent être menées dans des conditions très rigoureuses si l'on désire connaître l'influence de chaque paramètre. A titre d'exemple, nous avons effectué une approche très sommaire en remplaçant la flamme par un gaz simple, en l'occurrence l'air ou la vapeur d'eau.

Le dispositif est constitué par un tronçon de tube de platine rhodié de 2,4 mm de diamètre, aplati puis coudé de façon à former un U dont la partie centrale

constitue la surface active de 44 mm^2 . L'électrode est chauffée par effet Joule entre ses deux extrémités. La portion centrale de 13 mm de long est maintenue parallèle à une plaque de cuivre froide, à une distance de 1,2 mm. La température est mesurée au pyromètre à filament disparaissant.

Les résultats obtenus sont conformes aux prévisions. On peut d'abord faire les remarques suivantes :

- l'électrode de platine étant anode, le courant est nul quand elle est froide, l'émission ionique étant nulle.
- l'émission ionique décroît très vite avec le temps,
- le courant collecté par l'électrode négative décroît très vite quand la distance du tube émissif augmente,
- le tube étant négatif et à une température élevée, le courant d'émission électronique est extrêmement faible à la pression atmosphérique, même à une tension élevée entre électrodes.

Ainsi, un tel dispositif se comporte extérieurement comme une diode de polarité inverse d'une diode à vide, et de courant de saturation très faible. En effet les molécules d'air absorbent très vite les électrons émis, par collision et attachement, les ions positifs plus lourds se frayant plus facilement un chemin jusqu'à la cathode sans être détruits.

Si l'on trace une caractéristique tension-courant pour des tensions des deux signes sur le dispositif précédent enfermé dans un vase dans lequel on fait un vide partiel, (0,01 bar) on voit la branche correspondant à l'émission électronique du tube de platine incandescent se redresser très vite avec la chute de la pression pour prendre l'allure d'une caractéristique normale de diode à vide, tandis que la branche inverse reste pratiquement inchangée comme le montre la figure 4.36, les écarts étant dus à la stabilisation du courant en cours d'essais, ce qui laisse à penser que l'air ne joue qu'un rôle inhibiteur, les ions positifs étant produits à partir d'atomes issus directement de la matière constituant le tube, par combinaison de l'émission thermique et de l'émission de champ. Des essais qualitatifs effectués dans l'argon confirment cette hypothèse, car le courant est à peu près le même que dans l'air.

On se rend compte d'ailleurs que la cathode froide se recouvre d'un dépôt noir qui, à l'analyse spectroscopique à l'arc électrique s'est révélé être un mélange de noir de platine

et de rhodium. Les relevés de potentiels d'extraction en émission ionique ont été faits comparativement dans l'air et dans la vapeur à 100°C pour différentes tensions.

Les résultats sont résumés dans le tableau XI. On note la grande similitude avec les résultats obtenus pour l'inconel oxydé dans la flamme (§ 524).

Il n'est guère possible de départager les résultats dans l'air et la vapeur d'eau, tout au plus remarque-t-on une meilleure reproductibilité dans l'air, du fait des instabilités du débit de vapeur d'eau dues à l'ébullition.

Enfin la mesure du potentiel d'extraction électronique donne une valeur relativement élevée en accord avec les valeurs habituelles pour le platine. Le courant électronique augmente très vite avec la température, pour devenir de l'ordre du courant d'émission positive vers 1500°C, pour la même électrode, la tension étant bien entendu inversée.

[Si donc nous avons effectué les essais entre deux électrodes de platine identiques, face à face et portées à la même température, nous aurions obtenu des résultats totalement inexploitable en raison du mélange des deux émissions, indiscernables à la lecture du courant extérieur à la cellule symétrique.

Bien qu'elle présente de gros avantages lorsqu'on désire étudier le contact électrode-plasma dans des conditions d'isothermie aussi parfaites que possible, la cellule à électrodes symétriques face à face doit être proscrite. On peut cependant l'utiliser à condition d'avoir des électrodes de surfaces très différentes (rapport supérieur à 10), telles que les émissions de la plus petite soient négligeables.

TABLEAU XI

Mesure de l'émission ionique du platine rhodié dans l'air
et la vapeur d'eau

	Air			Vapeur d'eau	
V volts	$I_p \mu A$	Ψ_{ev}		$I_p \mu A$	Ψ_{ev}
37	0,62	1,7		2,6	1,1 (*)
		1,3(*)			
100	1,9	1,6		6,5	1,3
		1,6			
500	8,2	1,6		23	2,6
1000	14	2,0		30	2,4 (bas) 1,2 (Haut)

(*) Tracés en premier, forte présence d'alcalins.

N.B. - I_p correspond à une température réelle du platine de $1485^\circ C$.

Surface active de l'anode : 44 mm^2

Distance entre anode chaude et plaque : $1,2 \text{ mm}$

Pour l'air on a relevé le courant d'émission négative à

$V = - 100 \text{ Volts}$:

$\phi = 4,25 \text{ eV}$, donc $\phi + \Psi = 5,85 \text{ eV}$.

L'électrode a été détruite accidentellement par fusion, ce qui n'a pas permis de compléter les mesures de ϕ .

C H A P I T R E V I

6- Etude des transitoires d'ionisation de surface

6.1 - Théorie

Afin de calculer les chaleurs d'évaporation isotherme des ions l_p et des atomes l_a de la surface d'un métal incandescent des chercheurs tels que Moon et Oliphant [49] et Starodubtsev [50] développèrent des méthodes expérimentales basées sur l'observation du courant ionique en fonction du temps dans des conditions particulières. Leurs conditions expérimentales sont les suivantes : une cible métallique à température réglée est soumise au bombardement d'un faisceau moléculaire ou atomique constant, que l'on peut interrompre à un moment donné, le potentiel de la cible peut-être réglé à une valeur positive ou négative donnée, on peut mesurer à tout instant le courant d'ions émis par la cible. Soit I_{p_0} le courant constant. Son expression est donnée par :

$$(1) \quad I_{p_0} = e N_{a0} \cdot C \cdot \exp(-l_p/kT).$$

où C est une constante dépendant peu de la température, son produit avec l'exponentielle représentant la probabilité des atomes adsorbés de s'évaporer sous forme d'ions. N_{a0} est la concentration d'atomes adsorbés en régime permanent. Si l'on coupe le faisceau incident au temps $t=0$, la concentration d'atomes adsorbés diminue, leur évaporation sous forme d'ions ou d'atomes suivant la loi :

$$(2) \quad \frac{dN}{dt} + a(T) N = 0$$

où $a(T)$ est la probabilité d'évaporation des atomes adsorbés. Elle peut être représentée, dans le cas d'un faible degré de recouvrement de la surface émissive par les atomes adsorbés, par la relation :

$$(3) \quad a(T) = C \exp\left(-\frac{l_p}{kT}\right) + D \exp\left(-\frac{l_a}{kT}\right)$$

où $\frac{C}{D} = \frac{g_p}{g_o} =$ rapport des poids statistiques ionique et atomique d'un atome adsorbé,
 l_a et l_p sont reliés par l'équation de Schottky :

$$(4) \quad l_a - l_p = e(\phi - V)$$

.../...

Dans le cas du régime permanent les nombres d'ions n_p et d'atomes n_a s'évaporant par seconde de la surface sont donnés par les relations :

$$(5) \quad n_p = N_a C \exp\left(-\frac{l_p}{kT}\right)$$

$$(6) \text{ et } n_a = N_a D \exp\left(-\frac{l_a}{kT}\right)$$

d'où l'on déduit l'équation (7) d'ionisation :

$$(7) \quad \alpha = \frac{n_p}{n_a} = \frac{C}{D} \exp\left(\frac{l_a - l_p}{kT}\right) = \frac{g}{g_0} \exp \frac{e}{kT} (\phi - V)$$

identique à l'équation (1) du § 4.5.1.

De l'équation (2) on déduit par intégration l'évolution du courant avec le temps t :

$$(8) \quad I_p = I_{p0} \cdot \exp(-a(T) \cdot t)$$

Cette décroissance exponentielle est d'autant plus rapide que la température de la surface est plus élevée. L'observation à l'oscilloscope de la décroissance exponentielle lors de l'interruption périodique du faisceau incident permet la détermination de $a(T)$ puis de l_a et l_p . [50] Moon et Oliphant font varier la concentration d'atomes adsorbés en inversant brusquement la différence de potentiel entre la surface émettrice et le collecteur d'ions [49]. Cette méthode permet des mesures intéressantes lorsque $V < \phi$, cas du sodium sur le platine par exemple, cependant elle ne peut être utilisée pour la détermination des chaleurs d'évaporation que sur des surfaces homogènes, Zandberg et Ionov ne considérant pas sa validité démontrée pour les surfaces hétérogènes [37].

La même méthode est appliquée par [49] pour la détermination du coefficient d'ionisation en éliminant toute mesure intermédiaire notamment du flux d'atomes incidents, par la mesure à l'oscilloscope du courant de pic I_0 au moment de l'inversion de la tension et du courant de stabilisation asymptotique I_∞ :

$$(9) \quad \beta = \frac{I_0 - I_\infty}{I_0}$$

6.2 - Etude expérimentale à tension électrode - Brûleur constante

Dans un premier temps nous avons étudié le courant transitoire dans sa forme la plus simple, une tension constante étant appliquée à partir de l'instant $t = 0$ entre l'électrode placée dans le panache et le brûleur.

Dans cette méthode la tension dans la gaine d'anode, augmente quand la densité du courant ionique diminue. Elle permet cependant d'obtenir des résultats intéressants sur le phénomène de pseudo-dépolarisation.

En 1ère remarque la décroissance du courant ne répond pas à une fonction exponentielle simple du temps. La décroissance est d'abord très rapide puis se ralentit progressivement jusqu'à devenir très lente, notamment pour les couches d'oxydes.

La 2ème remarque porte sur la dissemblance entre un transitoire tracé après application préalable sur l'électrode d'une tension négative importante pendant quelques minutes et un transitoire tracé sans application de cette tension, en laissant seulement reposer l'électrode quelques instants.

Le courant de pic se maintient pendant plus d'une seconde près de sa valeur maximale lorsque l'oxyde d'inconel à 1000°C a été soumis à une tension négative dans la flamme de 2000 Volts, alors que sans dépolarisation le courant commence à décroître immédiatement (Fig 4.25).

En 3ème remarque, l'aire comprise entre la courbe de décroissance et son asymptote est à peu près constante avec la hauteur, notamment pour 50 et 75 mm; ce qui exprime que la quantité d'électricité fournie pendant le régime transitoire est constante dans des conditions identiques de champ électrique. La douche d'oxyde doit être considérée comme un conducteur particulier, de forte résistance, variant d'une façon non linéaire avec la température, de structure poreuse, même pour un oxyde compact. La figure 4.26 confirme cet effet de stockage que l'on constate lorsque l'anode oxydée est soumise à une forte tension inverse (ici 2000 volts) pendant un temps croissant : pour chaque courbe ce temps double, les courbes se déduisent les unes des autres par translation horizontale en abscisses logarithmiques. Ceci conduit à une relation linéaire entre les logarithmes du temps de dépolarisation t_D et des écarts de translation des courbes, la loi de variation de t_D en fonction du temps normal t est de la forme :

$$t_D = at^{3/2} \quad (\text{fig 4.28})$$

En d'autres termes : le retard à l'atténuation du courant ionique à 50 % (par exemple) de sa valeur initiale au moment de l'application de la tension directe sur l'électrode oxydée est proportionnel à la puissance $2/3$ du temps de dépolarisation à tension constante. Ceci est valable jusqu'à un temps

de dépolarisation tel que la couche d'oxyde soit atteinte sur toute son épaisseur, ici une demi-heure. L'épaisseur de l'oxyde mesurée sur une coupe de l'électrode au microscope peut-être évaluée en moyenne à 2 microns. L'étude d'une telle loi, si elle se révèle exacte lors d'expériences ultérieures que nous n'avons pas eu le temps de mener est très intéressante et peut conduire à une meilleure connaissance des oxydes à conduction ionique.

Nous avons pu effectuer une vérification de cette loi sur le tube d'alumine frittée utilisé au § 4.4. La figure 4.27 montre en coordonnées linéaires l'allure des transitoires de courant, dans les mêmes conditions que le tube d'inconel oxydé.

La figure 4.28 montre en coordonnées logarithmiques les points expérimentaux du temps auquel le courant ionique a diminué de 50 % pour l'inconel oxydé et l'alumine frittée. Pour cette dernière électrode la droite moyenne a une pente évaluée à 1,4 mais une pente de 1,5 n'est pas déraisonnable. On voit que pour $t_D = 16$ minutes le retard est plus faible que prévu, ce qui montre que la saturation de l'alumine se fait sentir autour de $t_D = 8$ mn. Il est inconcevable que toute l'épaisseur du tube qui est de 0,5 mm soit affectée par le phénomène. Si l'on admettait des propriétés de l'alumine semblables à celles de l'oxyde d'inconel, cela traduirait la très faible épaisseur mise en cause par le phénomène, environ 1 micron. Nous reviendrons sur ces problèmes par la suite.

Dans un essai à courant constant la tension croît avec le temps; à partir d'une certaine valeur, il se produit des claquages destructeurs accompagnés d'une diminution de la tension donc de la résistance de la couche d'oxyde par passage d'ions venant directement du métal, mais aussi par formation d'effluves dans la gaine d'anode. Il y a ensuite reformation d'oxyde compact dans les failles, ce "colmatage" est constaté par l'obtention du palier de stabilisation de la tension au-delà de 100 secondes.

Ces résultats ont été exposés dans un compte-rendu à l'Académie des Sciences [51]. Leur interprétation était alors incertaine car il fallait également appliquer celle-ci à une électrode dépourvue d'oxyde, telle que le tube de platine rhodié pour lequel nous constatons des phénomènes transitoires analogues et pour une électrode chaude placée dans l'air (§ 5.3). Nous reviendrons sur cette interprétation à la fin de l'étude expérimentale.

63 - Etude expérimentale à tension de gaine d'anode constante

Le dispositif expérimental ne permet pas de dépasser des différences de potentiel de 40 volts entre la sonde et l'anode. Le transitoire est de plus, courte durée et d'amplitude plus faible que lorsqu'une forte tension est appliquée entre électrode et brûleur.

La reproductibilité est d'autre part beaucoup moins bonne car dans la première seconde le courant diminue de près de 75%, cette vitesse de décroissance correspond à peu près à la vitesse de fluctuation de la flamme. Ces fluctuations sont susceptibles de perturber les transitoires et il est parfois nécessaire d'effectuer plusieurs tracés successifs pour obtenir des résultats exploitables. Ceci est particulièrement vrai avec l'électrode de platine pour laquelle le transitoire est court, dans les cinq premières secondes la chute du courant est supérieure à 95%.

La figure 4.42 montre deux séries de quatre courbes expérimentales, pour l'inconel oxydé et pour le platine rhodié. Elles ont été tracées pour des tensions de gaine de 20 et 30 volts et des dépolarisations sous 1000 volts pendant un temps de 15 à 30 mn.

Leur observation montre immédiatement que la chute de courant est plus rapide pour le platine que pour l'inconel oxydé pendant seulement une heure.

Chaque courbe peut-être divisée en une première décroissance exponentielle rapide (ici un segment de droite en coordonnées semi-logarithmiques) raccordée à une deuxième décroissance, également exponentielle dans les limites de l'expérience, c'est-à-dire jusqu'à des temps de 10 à 30 secondes.

On a reporté dans la légende de la figure les valeurs des coefficients a_1 et a_2 du temps dans l'exposant, calculés à partir des pentes des parties linéaires des courbes. On remarque que a_2 est en général dix à quinze fois plus faible que a_1 , ce qui correspond à une différence importante dans les phénomènes engendrant le début et la fin du transitoire.

On remarque enfin la portion quasi-constante de certaines courbes à l'origine avant le décrochement brusque qui correspond au début du transitoire proprement dit. Cette configuration devrait se retrouver sur toutes les courbes pour lesquelles l'électrode a subi une dépolarisation de longue durée, on doit attribuer cette absence aux incertitudes expérimentales dans l'alimentation de l'électrode en alcalins pendant la dépolarisation.

64 - Interprétation des résultats

La complexité des phénomènes qui ont été décrits dans les paragraphes précédents explique la difficulté de leur interprétation et à notre connaissance la littérature ne comporte pas d'étude exhaustive sur le sujet.

Si l'on dissocie le comportement des oxydes de celui du platine on trouve pour ces premiers beaucoup de points communs avec la formation des oxydes anodiques sous champ électrique dans un acide ou une base.

La similitude formelle entre une structure métal-oxyde anodique électrolyte, telle que tantale Ta - Oxyde Ta_2O_5 - acide sulfurique SO_4H_2 , et une structure métal-oxyde thermique-plasma, est caractérisée principalement par l'existence d'une polarisation lente dans la couche d'oxyde, et d'un effet redresseur, en général caractérisés par la réponse en courant de la structure à l'application d'un échelon de tension.

Pour les structures métal-oxyde-électrolyte les courants de charge (absorption) et surtout les courants de décharge (résorption) suivent la loi empirique de Curie-von Schweidler, de la forme $i = At^{-n}$, commune à de nombreux diélectriques. La caractéristique principale des couches d'oxyde est que le coefficient n est voisin de l'unité (entre 0,9 et 1,1) dans une très large gamme de temps (de 10^4 à 10^5 secondes) [52, 53, 54].

Nous avons donc effectué plusieurs séries d'expériences dans ce sens, reportant en coordonnées logarithmiques la différence entre courant transitoire et courant de stabilisation en fonction du temps pour une tension de gaine d'anode constante. Les résultats se sont montrés décevants, il est toujours possible d'assimiler une portion de la courbe à une hyperbole sur une décade de temps mais la durée du transitoire n'est pas compatible avec la loi empirique précédemment citée, les mesures s'avérant très difficiles pour les faibles écarts à l'asymptote de stabilisation en raison du bruit de fond de la flamme.

D'autre part la mesure d'un courant de décharge de la structure dans une résistance de très grande valeur et en l'absence de champ appliqué se révèle impraticable en raison de l'effet calorélectrique générateur de tensions très variables avec la température de l'anode et l'instabilité de la flamme. Des mesures dans ce sens ont été négatives, aucun courant transitoire de décharge n'étant mesurable.

Il semble donc que l'on doive laisser de côté un tel schéma directeur qui ne pourrait guère s'appliquer à la structure métal-plasma sans oxyde intermédiaire, cela n'excluant d'ailleurs pas certaines propriétés des couches minces qui pourraient devenir prépondérantes dans des conditions propices, mais qui sont ici parfaitement négligeables.

.../...

Nous concentrerons donc nos efforts sur l'hypothèse de l'émission ionique positive et de son extinction, par épuisement des réserves de l'émetteur.

Comme nous l'avons vu au paragraphe précédent pour le platine comme pour l'inconel oxydé le modèle simple de désorption et d'ionisation de surface donnant un transitoire exponentiellement décroissant ne semble pas suffisant pour expliquer les courbes expérimentales. Il est nécessaire de superposer à ce phénomène de "surface" un phénomène de "profondeur", de durée beaucoup plus grande que le premier mais d'amplitude moindre. Le tracé en temps linéaire et courant logarithmique de la figure 4.42 met en évidence une décroissance rapide à peu près exponentielle dans la première seconde, et pour les temps longs (à partir de 4 à 5 secondes) une décroissance lente également exponentielle, les deux branches étant raccordées par une portion de courbe qui pourrait être la somme des fonctions précédentes.

Le phénomène de superposition est plus spectaculaire sur la figure 4.43 en temps et courant linéaires, où la tension de gaine est interrompue pendant environ deux secondes toutes les 2 ou 3 secondes. Chaque reprise du courant est accompagnée d'un transitoire court qui se superpose à la courbe globale de décroissance lente.

641 - Transitoire court

Le transitoire court correspond assez bien aux prévisions de la théorie du § 4.61 dans les conditions expérimentales suivantes : des atomes alcalins sont adsorbés sur tout ou partie de la surface soit au repos à froid ou à chaud, soit en présence d'une tension inverse à froid ou à chaud, dans ces deux cas l'alcalin provenant d'atomes ou de molécules de la flamme, extérieurs à la surface, ou bien provenant de l'intérieur du métal et arrivant au niveau de la surface.

Un tel transitoire pourra donc répondre à l'équation (8) du paragraphe 4.61

$$(8) \quad I_p(t) = I_{po} \cdot \exp(-a(T) \cdot t).$$

La concentration N_{ao} d'atomes adsorbés sur la surface étant celle existant un instant Δt très petit avant l'application de la tension constante de gaine V_g .

L'amplitude en courant de ce transitoire court est très variable d'une expérience sur l'autre puisqu'elle dépend non seulement des conditions de "dépolarisation" mais surtout du flux incident des poussières alcalines.

A l'origine des temps la pente du transitoire doit être négative comme dans toute exponentielle décroissante. Or l'expérience montre que lorsque la "dépolarisation" dure un temps assez long, supérieur à la minute en général, la pente à l'origine des temps est horizontale ou à peine négative. On doit en effet tenir compte d'un effet de saturation de la surface.

.642 - Saturation de surface

A une température de 1000 ou 1200°C par exemple, une particule alcaline s'ionisant en partie dans la flamme et venant au contact de la surface, des atomes et des ions alcalins se condensent soit sous forme adsorbée, soit sous forme neutre et passive à la surface.

Il peut se produire un passage de la seconde à la première forme, elle-même alimentée par la flamme, jusqu'à obtenir une saturation de l'adsorption de surface et un recouvrement partiel de cette surface par l'alcalin neutre avec équilibre entre les phases gazeuses neutre et ionisée et la phase condensée à la température vraie de la surface qui est à peu près la même que la température des couches gazeuses immédiatement voisines. Cet équilibre est régi par la loi de Saha, il ressemble beaucoup au givrage de l'anode utilisé au § 4.3 dans la méthode des trois caractéristiques.

Tant qu'un champ inverse "dépolarisant" est appliqué il ne se produit que l'évaporation d'atomes neutres, dès que le champ direct est établi il se produit une évaporation d'atomes neutres et d'ions positifs, formés par ionisation de surface, laquelle est alimentée par les alcalins adsorbés mais régénérés aussitôt par les atomes neutres condensés.

Le courant ionique correspond naturellement au courant I_{po} donné par la relation (1), la concentration N_{ao} d'atomes adsorbés correspondant probablement à la valeur maximale admissible par la surface dans les conditions de l'expérience. Ce dernier point n'est pas clair, une étude approfondie serait nécessaire.

Ainsi, à l'application de la tension directe si la surface est saturée, ne serait-ce que sur une faible partie, le courant se maintiendra à une valeur quasi-constante jusqu'à la fin de la saturation à partir de laquelle la décroissance doit, selon ce que nous venons de dire, se faire suivant une exponentielle à forte pente. Cette saturation se fait sentir pour des températures d'anode telles que l'évaporation aussi bien atomique qu'ionique ne soit pas trop rapide. Nous avons obtenu de tels effets de saturation au-dessous de 1000°C pour le platine, ceci est visible pour quelques transitoires sur la figure 4.35, pour les points situés en haut à gauche du graphique. Au delà de 1000°C l'évaporation devient si rapide que la majeure partie de l'alcalin disparaît avant que l'on ait eu le temps d'établir la tension V_g sur la gaine d'anode.

Tous ces phénomènes sont encore une fois parfaitement compatibles avec l'ionisation de surface. Moon et Oliphant [49] en font des descriptions très semblables dans leur étude d'ionisation de surface sur le tungstène.

6.43 - Transitoire long

Le transitoire long répond à un mécanisme double : les alcalins de la surface sont désorbés par le mécanisme de l'ionisation de surface et leur concentration $N_a(t)$ doit très rapidement tomber à zéro, s'il n'y a aucun apport de l'extérieur.

Cependant les couches internes du métal ou de l'oxyde situées immédiatement derrière la surface contiennent des alcalins en concentration N_r voisine de N_a au temps zéro par raison de continuité. Le métal ou l'oxyde étant à une température à laquelle des migrations et des diffusions peuvent se produire dans la masse pour obtenir un état d'équilibre, on conçoit que l'extraction ou l'injection d'atomes alcalins hors ou dans le cristal ou le milieu amorphe détruise l'équilibre des couches profondes. On assiste dès lors à un phénomène de diffusion sélective des métaux alcalins, et l'appauvrissement de la surface va entraîner une migration lente des alcalins fixés en profondeur c'est-à-dire jusqu'à 1 ou 2 microns pour l'oxyde d'inconel, davantage pour l'alumine frittée, une centaine d'Angströms pour le platine, l'ionisation positive de surface se réglant alors d'elle même sur le flux d'alcalins émergeant à la surface.

Inversement, lors de la "dépolarisation" de l'électrode dans la flamme, sans tension appliquée ou sous tension inverse, il se produit une augmentation de la concentration de surface entraînant une migration des atomes alcalins vers les couches profondes.

Cette diffusion est beaucoup plus lente que la désorption de la première couche et peut alimenter l'ionisation de surface pendant des heures, des jours voire des mois sur un simple tube d'oxyde réfractaire.

Dans leur étude de l'ionisation de surface du potassium sur le tungstène Moon et Oliphant [49] injectent les ions de potassium sous un champ électrique important et constatent qu'à la désorption le courant n'a plus l'allure d'exponentielle à décroissance rapide qu'il avait lorsque les ions étaient injectés sous tension nulle ou faible. Au contraire le courant d'ionisation positive se maintient pendant une dizaine de secondes à une valeur quasi-constante avant de décroître à zéro d'une manière grossièrement exponentielle. Ces résultats sont semblables aux nôtres lorsque l'électrode est "dépolarisée" par une forte tension inverse : cela revient à provoquer dans la gaine un champ électrique important qui accélère les ions alcalins vers le platine ou l'oxyde d'inconel et facilite leur pénétration. Les auteurs envisagent l'hypothèse de la diffusion des ions dans le tungstène non sans une certaine réserve, cependant ils affirment que les calculs auxquels ils se sont livrés en admettant la loi usuelle de diffusion et des conditions aux limites appropriées leur donnent des courbes d'évaporation dont la forme est très semblable à celle de leurs courbes expérimentales, les ordres de grandeur étant par ailleurs respectés.

Les auteurs ne reproduisent pas leurs calculs et ne donnent pas leurs conditions aux limites pour l'intégration de l'équation de diffusion. D'une manière générale les auteurs sont très discrets sur ce genre de calculs et se contentent d'étudier l'ionisation de surface lorsque le taux de recouvrement de la surface par le métal ionisable est faible afin de se trouver dans les conditions les plus favorables.

Nous avons pu expliquer les résultats expérimentaux par une approche mathématique donnée en Annexe III. Il en ressort que l'on peut correctement justifier le transitoire long décroissant exponentiellement par la diffusion des alcalins dans le métal ou l'oxyde constituant la surface et sur une épaisseur très faible dans le cas d'un métal.

Il reste à savoir comment agit la diffusion de l'alcalin en profondeur et sous quel état, atomique ou ionique, il se trouve dans le métal. Une telle étude est très complexe et fait appel à la physique des solides. Une analogie peut-être faite avec un électrolyte dans lequel se trouve en solution un corps ionisable. Le champ électrique y déplace les ions selon les lois de la diffusion [55] et un oxyde métallique à haute température se comporte dans de nombreux cas comme un électrolyte. On peut admettre facilement dans ce cas l'état ionique des alcalins en diffusion. Il semble que l'analogie puisse également être appliquée au platine puisque l'expérience montre que le champ électrique appliqué extérieurement à l'électrode agit sur le courant ionique donc sur la vitesse de diffusion. Il se peut que le champ se propage jusqu'à quelques couches atomiques de profondeur à l'intérieur du métal incandescent.

A ces phénomènes vient encore se superposer la piégeage des ions négatifs soumis au champ électrique. Leur rôle, le mécanisme de ce piégeage et l'état des ions piégés demanderait une étude complète qui sort du cadre de notre thèse.

Nous avons cependant atteint l'objectif que nous nous étions fixé dans ce chapitre IV, à savoir le comportement de l'électrode à haute température au contact de la flamme et en présence d'un champ électrique. Les résultats que nous avons obtenus ne semblent pas avoir été publiés antérieurement.

Remarque - Le relevé du potentiel en travers d'une tuyère MHD montre selon la nature et la température des électrodes, des chutes de tension aux contacts électrodes-plasma tout à fait semblables à celles que nous avons décrites [1] .

On constate aussi qu'elles évoluent avec le temps, augmentant progressivement sans raison apparente. Dans certains laboratoires on a pu atteindre, moyennant un ensemencement convenable au niveau de l'anode chaude en oxydes réfractaires frittés des densités de courant de plus de 40 A/cm^2 sans formation d'arc, alors qu'il s'amorce généralement vers 1 ou 2 A/cm^2 . Ce résultat jusque là inexplicable est parfaitement justiciable de l'ionisation positive de surface : les ions positifs émis diminuent fortement le champ électrique dans la gaine d'anode, les électrons incidents, au lieu de participer seuls à la conduction, se recombinaient dans la gaine avec les ions positifs se déplaçant en sens inverse.

REFERENCES DES CHAPITRES IV, V et VI

- 1 - J.HEURTIN, A de MONTARDY - Comportement d'éléments de tuyères M.H.D
Bull. de la D.E.R.E.-E.D.F. N° 3 B. 1967.
- 2 - B.LEWIS, G. von ELBE - Combustion, flames and explosions of gases
p 511 - Acad. Press. - N.Y. 1951
- 3 - J.L.DELCROIX - Introduction à la théorie des gaz ionisés - p 115
Dunod Ed. 1959
- 4 - G.J.M.AHSMANN - Some Remarks on the Anode fall in the Faraday dark
Space - Proceed. 5th Int. Conf. Ion. Phen. in Gases - Munich 1961
- 5 - T.KINBARA, H.IKEGAMI - On the positive and negative ions in diffusion
flames - Comb. and Fl. Vol 1 N°2, 1957
- 6 - A.Van TIGGELEN, A.FEUDIER - Chimiluminescence et Chimionisation dans
les flammes - Rev. Inst. Fr. Pétr. 7/8 p 1169 , 1965.
- 7 - E.MARX - Sur la chute de potentiel et la dissociation dans les flammes
de gaz - Annal. der Phys. und Chemie p 768, Band 2 , 1900.
- 8 - H.A.WILSON - Electrical conductivity of Flames - Rev. Mod. Phys.
3 - 156 - 1931
- 9 - J.J.THOMSON, G.P.THOMSON - Conduction of Electricity through gases
Cambridge Univ. Press - 1928
- 10 - H.WILLIAMS - The predominant process of electron decay in the mantle
of an acetylene - air flame. 7th Symp. Comb. 1958
- 11 - L.S.FROST - Conductivity of seeded atmospheric pressure plasmas -
Journ of Appl. Phys. - Vol 32 - Oct 1961.
- 12 - H.F.CALCOTE, I.R.KING - Effect of probe size on ion concentration
measurements in flames - Journ. Chem. Phys. USA - Vol 23 N° 11 - 1955.
- 13 - H.F.CALCOTE - Ion production and recombination in flames - 8th Symp.
Comb. Fl - 1960.
- 14 - R.PAPOULAR - Phénomènes électriques dans les gaz - Dunod Ed. - 1963.
- 15 - J.PONCELET, R.BERENDSEN, A.Van TIGGELEN - Comparative study of ioniza-
tion in acetylene - oxygen and acetylene - nitrous oxide flames - 7th
Symp. Comb. Fl. - 1958 - p. 256.
- 16 - J.PONCELET, G.HARRIS, L.LOZANO - Perspectives d'utilisation des phéno-
mènes de chimi-ionisation en MHD - Symp. MHD Salzbourg - Juillet 1966.

- 17 - L.B.LOEB - Basic Processes of Gaseous Electronics - Univ. California Press USA - 1961
- 18 - J.S.TOWNSEND - Electrons in Gases. - Hutchinson's. London 1947.
- 19 - J.B.HASTED - Physics of atomic collisions. - Butterworths - London 1964
- 20 - D.L.TURCOTTE et W.FRIEDMAN - Electrode interactions in seeded combustion products. 10th Symp. Comb. Fl. 1964.
- 21 - D.L.TURCOTTE - Surface effects in seeded combustion Products - 26th AGARD Panel - Pise - 1965.
- 22 - C.H.SU et S.H.LAM. - Continuum theory of spherical electrostatic probes The Physics of Fluids - V6 N° 10 - 1963.
- 23 - I.M.COHEN. Asymptotic theory of spherical electrostatic probes in a slightly ionized, Collision-dominated gas. The Physics of Fluids V6 N° 10 - 1963.
- 24 - A.Van TIGHELEN et A.FEUGIER - Identification of negative flame ions. 10th Symp. Comb. Fl. - 1964.
- 25 - E.W.MAC DANIEL - Collision Phenomena in ionized gases. p 298 - John Wiley. Ed. - N.Y. 1964.
- 26 - L.M.BRANSCOMB et al. - Photodetachment Cross section and the Electron affinity of Atomic Oxygen. - Phys. Review. 111 N°2 July 15 - 1958.
- 27 - D.S.BURCH et S.J.SMITH - Photodetachment of O_2^- - Phys. Review. 112 N° 1 Oct. 1 - 1958.
- 28 - S.J.SMITH et L.M.BRANSCOMB - Optical Methods for Negative Ion studies. Rev. of Sc. Inst. Vol 31, 7, July - 1960.
- 29 - L.M.BRANSCOMB - The photodetachment cross section, electron affinity and structure of the negative hydroxyl ion. - Phys. Review 148. 11. Aug. 5. - 1966.
- 30 - D.M.WAROUX - Destruction des ions négatifs dans les flammes d'hydrocarbures par photodétachement près d'une électrode incandescente. C.R.Ac. Sc. Paris t. 263, 19 Déc. - 1966.
- 31 - S.KLEIN et A.ELBAZ - Etude quantitative de la formation d'ions négatifs dans une flamme par effet de redressement. - C.R.Ac. Sc. Paris t. 263, 4 Juil. - 1966.
- 32 - P.PASCAL - Traité de Chimie Minérale - Tome XVI, p 173 - Masson Ed. 1958

- 33 - P.PASCAL - Traité de Chimie Minérale - Tome XIX, p 744 - Masson Ed. 1958.
- 34 - K.H.KINGDON et I.LANGMUIR. - Phys. Rev. 21, 380 - 1923.
- 35 - S.DATZ et G.H.TAYLOR - Ionization on Platinum and Tungsten Surfaces I. The Alkali Metals - J.Chem.Phys. Vol 25 N°3 Sept. - 1956.
- 36 - S.DATZ et G.H.TAYLOR - Idem. II. The Potassium Halides. - J.Chem. Phys. Vol 25 N°3 Sept. - 1956.
- 37 - S.Y.ZANDBERG et N.I.IONOV - Surface Ionization - Soviet Phys. Uspekhi Vol 67 (2) N°2 - 1959.
- 38 - C.W.OATLEY - Proc. Phys. Soc. (London) 51. 318 - 1939.
- 39 - W.B.NOTTINGHAM - Vol XXI - Handbuch der Physik - 1956. Berlin, Springer - Verlag. Edit.
- 40 - A.L.REIMANN - Phil. Mag. 20, 594 - 1935.
- 41 - R.KLEIN - J. Chem. Phys. 21, 1177 - 1953
- 42 - L.B.LOEB - op. Cit. en [39].
- 43 - M.KAMINSKY - Atomic and ionic impact phenomena on metal surfaces - pp 118-125 - Springer-Verlag - Berlin - 1965.
- 44 - S.T.MARTIN - On the thermionic and adsorptive properties of the surfaces of a tungsten single crystal - Phys. Rev. Vol 56 Nov 1939.
- 45 - L.P.SMITH - Thermionic Emission - Handbook of Physics - 8 - Chap. 6 Mc Graw Hill N.Y. 1958.
- 46 - KIM HENG PONG et I.L.SOKOL'SKAYA - Bull. Leningrad State Univ. N° 12 65 - 1952 -
- 47 - R.GOMER - Field Emission and Field Ionization - Cambridge Mass. Harvard Univ. Press 1961.
- 48 - N.F.MOTT - The theory of the formation of protective oxide films on metals III. Trans. Faraday Soc. Juillet 1947 t 43 p 429-434
- 49 - P.B.MOON et M.L.E.OLIPHANT - The surface Ionization of Potassium by Tungsten. Proc. Roy. Soc. (London) A 137. 463. - 1932.
- 50 - S.V.STARODUBTSEV - Application de la méthode de modulation des faisceaux moléculaires à l'investigation des phénomènes d'adsorption. J.Exptl. Theoret. Phys. (SSSR) 19, 215. - 1949.

- 51 - D.M.WARCOUX - Effet de polarisation de la couche d'oxyde d'une électrode très positive plongée dans une flamme d'hydrocarbure et d'air. C.R.Ac. Sc. Paris t 264, 9 Janv 1967.
- 52 - R.COELHO - Considérations théoriques sur le contact métal - diélectrique - R.G.E. V 75 - Juin 1966.
- 53 - C.CHERKI et J.L.MARIANI. - Phénomènes électriques transitoires dans les couches d'oxyde anodique de tantale. - R.G.E. V 75 - Juin 1966
- 54 - L.YOUNG - Anodic oxide Films - Acad. Press London N.Y. 1961.
- 55 - P. DELAHAY - New Instrumental methods in electrochemistry. Intersc. Publ. Inc - N.Y. 1954.
- 56 - H.S.CARSLAW et J.C.JAEGER - Conduction of heat in solids. - Oxf. Clarend. Press - 1967.

CONCLUSION

Cette thèse est une petite contribution à la connaissance des phénomènes électriques de contact entre la flamme et les électrodes collectrices de courant.

La grande disparité et l'aspect fragmentaire des connaissances accumulées sur les flammes par des chercheurs très spécialisés, ne permettant pas de se faire une idée globale sur la conduction, électrique entre deux électrodes plongées dans ces plasmas particuliers que sont la zone de chimionisation et le panache, nous avons commencé l'étude à sa base expérimentale, reprenant les expériences élémentaires de conduction, de mesure des paramètres physiques et électriques, mettant au point des méthodes de mesure originales, viables dans des conditions d'expérience difficiles, sur des flammes naturellement fluctuantes.

Les tentatives d'interprétation de nos résultats expérimentaux se révélèrent vaines tant que ne furent pas délimitées avec précision les différentes zones de conduction et les processus dominants dans chaque zone. Le chapitre III passe en revue les phénomènes de conduction par transport de charges au niveau de plusieurs types de brûleurs en fonction de nombreux paramètres, le chapitre IV dresse une carte "électrique" de la flamme de bec Meker, décrit la gaine thermique entourant l'électrode et démontre que les phénomènes de surface qui se développent lorsque l'électrode est incandescente sont dus à l'ionisation positive de surface. Celle-ci est étudiée dans le chapitre V en relation étroite avec l'émission thermoionique. Il apparaît que deux types d'ionisation positive de surface se superposent : l'ionisation à partir du rouge naissant des alcalins adsorbés sur l'électrode et à haute température l'ionisation probable d'éléments ou de corps organiques issus des produits de combustion de la flamme.

Au chapitre VI, l'étude en régime transitoire de l'ionisation des alcalins montre que, leur désorption s'accompagne d'une migration dans la matière de l'électrode. Cette étude pourrait être complétée, justement en vue de son utilisation pratique, par un modèle mathématique complet de l'ensemble brûleur-flamme-électrode comme ont été élaborés de semblables modèles pour les tuyères de MHD. Il n'est cependant pas démontré qu'un tel modèle soit rentable pour des flammes simples, il faudrait l'adapter aux brûleurs industriels qui ont des comportements très différents les uns des autres et souvent trop imprévisibles.

L'étude des contacts plasma-paroi qui est d'actualité, conditionne un nombre considérable d'applications, freinées ou même bloquées par des problèmes technologiques de tenues mécaniques et thermiques et de caractéristiques électriques appropriées. Des études très semblables, à celles développées dans les trois derniers chapitres étaient menées en France récemment encore dans de grands laboratoires et se poursuivent toujours à l'étranger.

ANNEXE I

EFFETS DE L'IONISATION POSITIVE DE SURFACE DANS LE DOMAINE PRATIQUE

Nous avons exposé dans leurs détails les phénomènes d'ionisation positive sur les couches d'oxydes entourant les électrodes et montré le rôle prépondérant de l'épuisement des réserves en métaux alcalins de l'anode chaude.

Les conséquences de ces phénomènes peuvent devenir très graves dans le domaine pratique.

Une proportion importante des brûleurs industriels de fours et de chaudières est équipée de dispositifs de surveillance par électrodes.

L'une des électrodes est constituée par le brûleur métallique sur lequel s'appuie la flamme, l'autre électrode est généralement une tige de quelques millimètres de diamètre, droite ou sagement pliée, plongeant dans une région aussi stable que possible de la flamme. Cette électrode, en un alliage réfractaire, est isolée du corps du brûleur qu'elle traverse généralement par des manchons en quartz, en stéatite ou en oxydes réfractaires.

Une tension alternative sinusoïdale de 220 volts, 50 Hz est appliquée entre brûleur (à la masse) et électrode, le signal utile étant constitué par le courant électrique circulant dans le circuit fermé par la flamme.

En raison de la dissymétrie de conduction le courant présente une forte distorsion qui se traduit par une composante continue dont l'intensité peut varier généralement de 10 à 200 microampères selon les caractéristiques de l'installation.

L'utilisation d'une tension alternative est universellement adoptée pour des raisons de sécurité (un encrassement des isolants ou un court-circuit plus ou moins franc entre électrodes se traduit par un courant alternatif, tandis que l'usage d'une tension continue conduit à une ambiguïté sur la nature du conducteur, flamme ou défaut).

La composante continue du courant est amplifiée et commande une électrovanne sur la canalisation d'arrivée du combustible (gaz ou fuel).

Si la composante continue vient, en cours de fonctionnement du brûleur, à tomber au dessous d'un seuil déterminé à la mise en service de l'installation (extinction, décollement de la flamme, défauts d'air ou de gaz), l'électrovanne est fermée, l'installation est "mise en sécurité".

Or il est fréquent de constater des mises en sécurité intempestives et répétées sans qu'aucun défaut de l'installation ne puisse être décelé. Il faut parfois plusieurs mois pour qu'apparaissent ces anomalies.

On les attribuait jusqu'ici aux caprices des installations de surveillance par électrodes sans en avoir jamais découvert la véritable origine.

A la mise en service l'électrode est neuve et provoque une faible chute de tension aux températures moyennes (entre 800° et 1100°C), ce qui permet de régler le courant de seuil à une valeur assez élevée. Elle s'oxyde alors progressivement et la couche d'oxyde émet moins d'ions positifs, ce qui augmente la chute de tension lors des alternances positives.

Comme la tension est alternative et relativement faible, l'épuisement est d'autant plus lent que la composante continue du courant est faible vis-à-vis de la composante alternative. Nous avons vu que dans les cas extrêmes le courant pouvait tomber au dixième de sa valeur initiale, donc largement au-dessous du seuil préréglé.

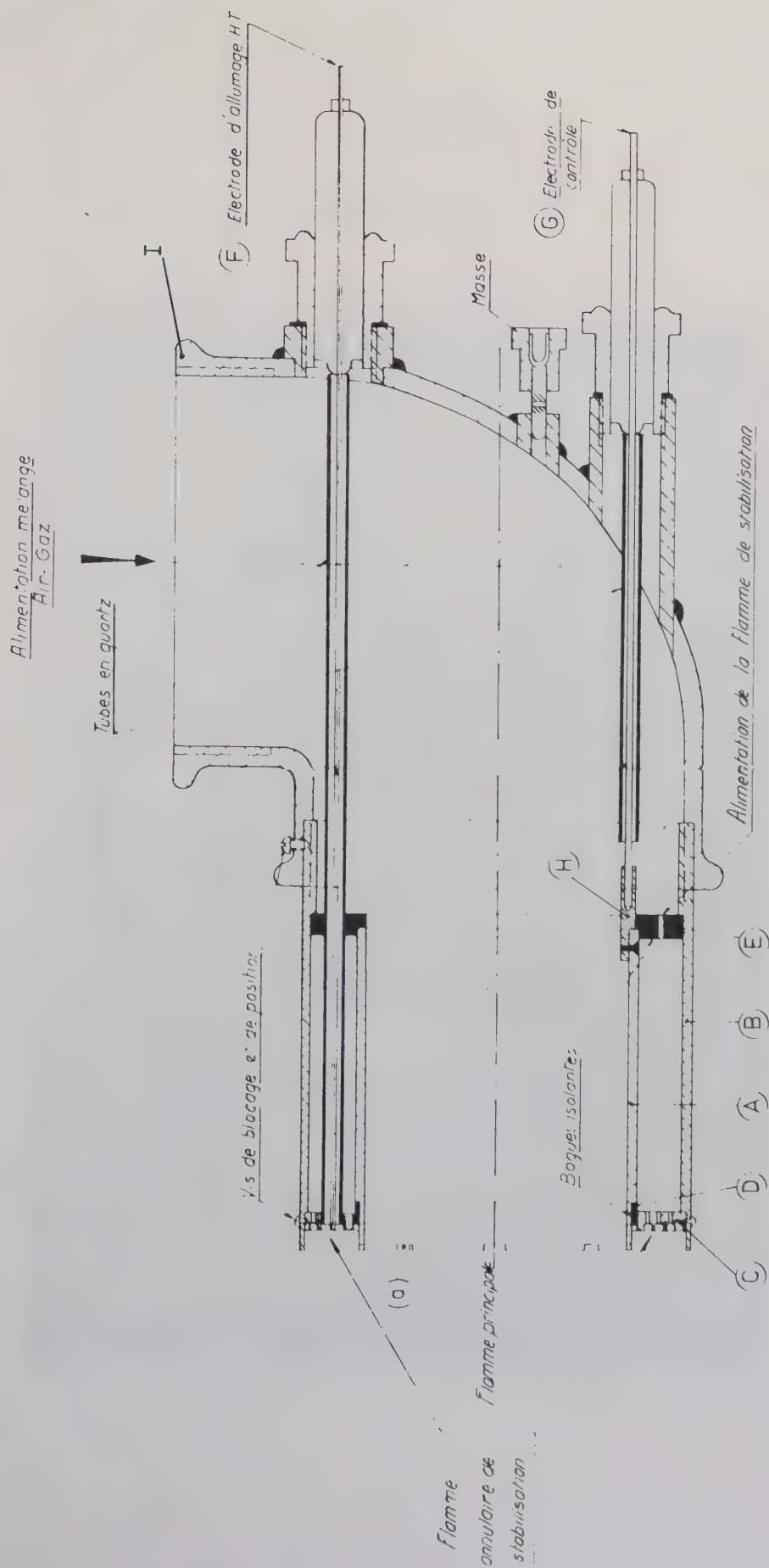
Le brûleur s'arrête, il peut se produire une redistribution dans la couche d'oxyde et un dépôt de poussières ionisables, ce qui permet une nouvelle mise en service, et le processus recommence.

Ces défauts sont particulièrement gênants dans les flammes faiblement ionisées comme c'est le cas avec le gaz naturel. Le meilleur remède consiste à placer l'électrode le plus près possible de la zone de chimie-ionisation où la densité d'électrons est forte, dans une région où la température est élevée (compatible avec la tenue de l'alliage réfractaire), afin d'obtenir l'ionisation positive secondaire à fort potentiel d'extraction.

BRULEUR AUTO CONTRÔLE

Fig. A II 1

Ensemble



BRÛLEUR AUTO 'CONTROLE

Couronne du pilotage

Fig **A II 2**

Vue de face



A N N E X E II

APPLICATIONS PRATIQUES DEDUITES DE L'ENSEMBLE DE L'ETUDE

Nous exposerons ici les applications nouvelles suscitées par l'étude des phénomènes exposés dans cette thèse et mises au point parallèlement.

Les électrodes de surveillance des brûleurs industriels, placées dans des flammes à haute température et parfois en atmosphère corrosive, présentent dans de nombreux cas des difficultés d'exploitation. Malgré l'utilisation d'alliages réfractaires, il se produit des phénomènes de dégradation qui peuvent être classés ainsi :

- oxydation superficielle de l'alliage métallique par la flamme, d'une manière souvent hétérogène, de préférence dans la région la plus chaude.
- érosion et désagrégation de la couche d'oxyde par le frottement des gaz en combustion et par les vibrations.
- oxydation du métal dégagé de la couche d'oxyde, nouvelle désagrégation, jusqu'à la rupture au point le plus exposé.

D'autre part, nous avons vu précédemment qu'une simple couche d'oxyde perturbait considérablement le signal de courant.

Il était donc urgent de chercher des solutions de remplacement ou du moins de porter remède à ces difficultés pratiques.

1 - Brûleur à double flamme

Nous avons utilisé dans certaines de nos mesures une flamme de chalumeau à la place de l'électrode métallique plongée dans la flamme étudiée et nous avons énoncé les lois régissant un système à double flamme.

Il paraissait très séduisant de transporter ce principe sur le plan pratique afin de bénéficier des avantages suivants :

- suppression des inconvénients spécifiques des électrodes : oxydation, corrosion, coût relativement élevé, remplacement fréquent,
- très bon effet de redressement, non tributaire d'une bonne mise en position, comme c'est le cas pour les électrodes,

- stabilité du courant redressé, due à la grande surface de contact entre flammes

Pour certaines utilisations, la flamme secondaire peut également servir de flamme de stabilisation, lorsqu'on utilise un gaz à faible vitesse de combustion. C'est ce qui a été réalisé dans le brûleur auto-contrôlé mis au point par M. MAIZIER au Centre d'Essais et de Recherches N°2 de la D.E.T.N.-G.D.F.

Ce brûleur est dérivé d'un brûleur-torche dit "T 2" mis au point par G.D.F. pour les opérations de changement de gaz.

Il est alimenté en mélange air-gaz par un mélangeur atmosphérique à air induit et comporte :

- une flamme centrale en forme de torche
- une flamme de stabilisation, concentrique et extérieure à la première

La flamme centrale est fournie par un manchon cylindrique de 66 mm de diamètre dont le bord extrême est crenelé afin de donner une meilleure adhérence de la flamme.

La flamme de stabilisation est constituée par 175 flammes élémentaires fournies par autant de trous de 1 mm de diamètre, percés dans la couronne en acier. La couronne est fixée au tube extérieur de 90 mm de diamètre. Le manchon intérieur est isolé de la couronne et du tube extérieur par deux bagues en marinite dont la tenue mécanique en température et l'isolement se sont révélés satisfaisants.

La fig. A II.1. donne le schéma en coupe de l'ensemble.

La fig. A II.2. donne la vue de face du brûleur.

La puissance maximale du brûleur est de 360 th/heure (PCI) pour un taux d'aération voisin de 1 (pression d'alimentation en gaz naturel : 0,5 bar).

La composante continue du courant est de 37 microampères à la puissance maximale, pour une tension alternative d'alimentation entre le manchon central et la couronne de 220 V, 50 Hz ; elle est de 28 microampères à 50 % de la puissance maximale.

Le brûleur a été installé dans une usine de la Région Parisienne, sur une étuve de séchage de tôles.

Un brevet d'invention ayant pour titre : Brûleur à gaz auto-contrôlé a été déposé sur ce brûleur par GAZ DE FRANCE, le 15.4.1965, sous le n° 1.449.652.

2 - Contrôle des flammes de diffusion

La flamme de diffusion et la flamme à faible taux d'air primaire empruntent leur air de combustion à l'atmosphère ambiante (air secondaire) et ont, de ce fait, une structure totalement différente des flammes alimentées par un mélange stoechiométrique. La zone de chimi-ionisation est répartie tout au long de la flamme et sur sa surface externe, formant une enveloppe régulière de 3 à 4 mm d'épaisseur (lorsque l'écoulement est laminaire). L'ionisation y est élevée et l'on dispose ainsi d'une zone à conductivité relativement élevée.

Malheureusement une telle flamme a un très mauvais contact électrique avec son brûleur (parfois elle ne le touche même pas) et avec n'importe quel type d'électrode métallique.

Le principe de la double flamme est, ici aussi, très intéressant car il résout très simplement le problème des contacts qui se trouvent ramenés au niveau du brûleur secondaire.

Il est ainsi possible de surveiller n'importe quel type de flamme de diffusion (gaz ou fuel) en plaçant judicieusement deux brûleurs secondaires conçus de façon à provoquer un effet de redressement lorsque leurs flammes sont en contact avec la flamme principale qui ne joue que le rôle de conducteur électronique. Le brûleur principal ne joue plus aucun rôle électrique.

Ce dispositif présente un grand intérêt pour les fours très longs (cimenteries, verreries) dans lesquels la flamme est également très longue et risque d'être instable. Des brûleurs secondaires peuvent être disposés en plusieurs points le long de la flamme principale, outre leur fonction d'électrode ils servent de brûleurs d'allumage et de pilotes en évitant une extinction intempestive de la flamme.

Un brevet d'invention ayant pour titre : Dispositif électrique de surveillance des flammes de brûleurs, a été déposé sur ces dispositifs par GAZ DE FRANCE, le 26.8.1964, sous le n° 1.418.095.

3 - Electrode réfractaire

Il n'est pas toujours possible de supprimer l'électrode pour la remplacer par une flamme secondaire qui exige des dispositions pratiques assez particulières.

Dans les fours très chauds la corrosion de l'électrode est si rapide qu'elle doit être remplacée tous les huit jours, la durée de vie étant parfois plus courte.

Nous avons donc cherché un nouveau type d'électrode pouvant résister à la corrosion et donnant des conditions d'exploitation acceptables.

Le principe utilisé consiste à recouvrir l'électrode métallique d'une couche d'oxyde réfractaire, conducteur à chaud et résistant bien à l'érosion des gaz. Les oxydes répondant le mieux à ces impératifs sont l'alumine et la zircone frittées.

Ainsi, l'électrode métallique joue le rôle de conducteur au dispositif de surveillance et de support mécanique, la couche d'oxyde chaude est un très bon conducteur électronique et laissera aisément passer les électrons de la flamme au métal tout en protégeant celui-ci de la corrosion.

En raison des différences de coefficients de dilatation entre le métal et l'oxyde il n'est pas possible d'adopter le principe du recouvrement du métal par projection de l'oxyde par le procédé Schoop. La meilleure disposition consiste à séparer complètement les deux parties en enfilant sur la tige métallique un tube d'oxyde fritté de faible épaisseur, en ménageant un jeu important entre les deux matériaux, ce qui ne nuit d'ailleurs pas au transport des charges et permet au métal de se dilater et de s'oxyder sans faire subir de contraintes mécaniques au tube d'oxyde réfractaire.

Une autre disposition plus pratique qui permet de remédier à la cassure éventuelle du tube d'oxyde lors des chocs thermiques consiste à remplacer le tube par des perles frittées à extrémités coniques, s'emboîtant les unes dans les autres et maintenues en place par un ressort à boudin enfilé sur l'électrode et situé à l'extérieur de la chambre de combustion.

Si l'une des perles vient à se briser elle est éjectée et remplacée par la suivante. La tige supportant le ressort peut être graduée et l'on peut surveiller la dégradation des perles ou la rupture de l'électrode en observant un index lié aux dernières perles et se déplaçant devant la graduation.

D'autre part l'oxyde n'étant conducteur qu'à chaud, il isole parfaitement l'électrode métallique dans sa traversée du corps du brûleur ou de la paroi du four.

En dépit de leur simplicité ces dispositions sont très pratiques et améliorent considérablement l'exploitation des brûleurs.

Des essais industriels sont actuellement en cours et les résultats obtenus sont très satisfaisants. Un brevet d'invention ayant pour titre : Electrode en particulier destinée à la surveillance et au contrôle des flammes, a été déposé par le GAZ DE FRANCE le 11.6.1965, sous le n° 1.466.272.

ANNEXE III

Diffusion dans le métal ou la couche d'oxyde.

On étudie l'évolution dans le temps du flux de particules diffusant hors d'une couche poreuse plane à faces parallèles.
L'équation de diffusion s'écrit :

$$(1) \quad D_0 \frac{\partial^2 N}{\partial x^2} = \frac{\partial N}{\partial t}$$

où D_0 est le coefficient de diffusion de la couche poreuse,

N , la concentration du corps dans la couche

x , la variable d'espace prise perpendiculairement à la surface, l'axe des x étant dirigé vers l'extérieur et ayant pour origine la face postérieure de la couche d'épaisseur l .

t , la variable de temps.

Nous nous placerons dans un cas simple mais fréquent où la concentration du corps à l'instant $t = 0$ est uniforme dans la couche :

$$(2) \quad N(x, 0) = N_0.$$

La paroi postérieure de la couche est considérée comme étant étanche c'est-à-dire que des particules ne peuvent diffuser vers le métal ni en venir :

$$(3) \quad \left(\frac{\partial N}{\partial x} \right)_{x=0} = 0$$

Enfin on impose à la paroi antérieure ($x = l$) une condition d'extraction des particules, de type classique :

$$(4) \quad \left(\frac{\partial N}{\partial x} \right)_{x=l} + a N(l, t) = 0$$

.../...

Une solution générale de l'équation (1) s'écrit :

$$(5) \quad N = e^{-D\alpha^2 t} (A \cos \alpha x + B \sin \alpha x).$$

Elle vérifie (3) si :

$$(6) \quad e^{-D\alpha^2 t} (\alpha B \cos \alpha x - \alpha A \sin \alpha x)_{x=0} = 0$$

Donc si $B = 0$.

Elle vérifie (4) si :

$$(7) \quad e^{-D\alpha^2 t} [(\alpha B + 2A) \cos \alpha x + (\alpha B - \alpha A) \sin \alpha x]_{x=1} = 0$$

donc si :

$$(8) \quad \operatorname{tg} \alpha l = \frac{a}{\alpha}$$

Soient α_n ($n = 1, 2, \dots, \infty$) les racines positives de l'équation trigonométrique (8), la condition (2) sera vérifiée si l'on peut écrire :

$$(9) \quad N_0 = \sum_{n=1}^{\infty} A_n \cos \alpha_n x$$

Multiplions les deux membres par $\cos \alpha_i x$ et intégrons de 0 à 1 :

$$(10) \quad N_0 \frac{\sin \alpha_i l}{\alpha_i} = A_i \int_0^1 \cos^2 \alpha_i x \, dx = A_i \left(\frac{1}{2} + \frac{\sin 2 \alpha_i l}{4} \right)$$

D'autre part de (8) il vient :

$$(11) \quad \frac{1}{\cos^2 \alpha_i l} = 1 + \frac{a^2}{\alpha_i^2}$$

.../...

La relation (10) s'écrit encore :

$$(12) \quad \frac{N_0 \sin \alpha_i l}{\alpha_i} = A_i \left(\frac{1}{2} + \frac{\sin \alpha_i l \cos^2 \alpha_i l}{2 \cos \alpha_i l} \right)$$

En reportant (8) et (11) dans (12) on obtient A_i :

$$(13) \quad A_i = \frac{2 N_0 (a^2 + i^2) \sin \alpha_i l}{\alpha_i [1 (a^2 + \alpha_i^2) + a \alpha_i]}$$

L'expression de la concentration en fonction des variables d'espace et de temps s'écrit en reportant A_i dans la solution générale où $B = 0$:

$$(14) \quad N(x, t) = N_0 \sum_{i=1}^{\infty} \frac{2 (a^2 + \alpha_i^2) \sin \alpha_i l \cos \alpha_i x}{i l [(a^2 + \alpha_i^2) + a \alpha_i]} \cdot e^{-D_0 \alpha_i^2 t}$$

Nous sommes particulièrement intéressés par la concentration à la frontière $x = l$:

$$(15) \quad N(l, t) = N_0 \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(a^2 + \alpha_n^2) \sin^2 \alpha_n l}{n l (a^2 + \alpha_n^2) + a \alpha_n} \cdot e^{-D_0 \alpha_n^2 t}$$

où α_n désigne une solution positive de l'équation (8) :

$$(8) \quad \alpha_n \operatorname{tg} \alpha_n l = a$$

qui s'écrit en posant $C_n = \alpha_n l$

$$(16) \quad C_n \operatorname{tg} C_n = al$$

Une table des racines de l'équation (9) est donnée dans [56]. Pour des valeurs faibles du second membre (al), les racines C_n sont très peu différentes de $n\pi$, et la série de (15) se réduit à son premier terme, sauf au voisinage immédiat de l'origine des temps pour laquelle toutes les exponentielles sont égales à l'unité.

Voici les ordres de grandeur respectifs extraits de la table des racines de (16) :

$$\begin{aligned} a_1 = 10^{-3} ; C_1 &= 0,0316 ; C_2 = \pi(1 + 10^{-4}) \\ a_1 = 10^{-2} ; C_1 &= 0,0998 ; C_2 = \pi(1 + 10^{-3}) \\ a_1 = 10^{-1} ; C_1 &= 0,3111 ; C_2 = \pi(1 + 10^{-2}) ; \\ &C_3 = 2\pi(1 + 3 \cdot 10^{-3}) \end{aligned}$$

Dans une telle hypothèse l'expression (15) devient :

$$(17) \quad N(l, t) = N_0 \frac{2}{1 + \frac{a \alpha}{1(a^2 + \alpha^2)}} e^{-D_0 \alpha^2 t}$$

Soit, en remplaçant αl par C_1 première racine de (16) :

$$(18) \quad N(l, t) = N_0 \frac{2}{1 + \frac{(a l) C_1}{[(a l)^2 + C_1^2] l}} e^{-D_0 \frac{C_1^2 t}{l^2}}$$

Le flux sortant de la couche étant proportionnel à la concentration à la frontière, nous voyons que celui-ci décroît exponentiellement.

Ceci justifie directement les résultats expérimentaux de la Fig. 4.42 sur la décroissance exponentielle du transitoire long puisque le courant ionique est lui-même proportionnel au flux sortant.

Voyons ce que ce résultat représente sur le plan expérimental. Nous avons groupé dans le tableau XII les trois ordres de grandeur de la constante $(a l)$ et les valeurs de D_0 et du coefficient de N/N_0 qui en découlent à partir des valeurs expérimentales de l'épaisseur l de la couche d'oxyde prise égale à 1 micron et de l'exposant de l'exponentielle décroissante, $a_2 = 0,15$ en moyenne pour l'inconel.

Nous remarquons d'abord que C_1 décroît comme la racine de $a l$, ce qui est évident au départ puisque l'équation (16) se réduit à $C_1^2 = a l$ pour les faibles valeurs de $a l$.

T A B L E A U X I I

Ordres de grandeur des divers coefficients

Valeurs expérimentales :

$$l = 10^{-4} \text{ cm}$$

$$D_o \alpha^2 = D_o \frac{C_1^2}{l^2} \approx D_o \cdot \frac{al}{l^2} = 0,15 = a_2 \quad (\text{Fig; 4.42})$$

al	10^{-3}	10^{-2}	10^{-1}
a	10	10^2	10^3
$C_1 = \alpha_1 l$	$3 \cdot 10^{-2}$	10^{-1}	$3 \cdot 10^{-1}$
$\frac{2}{1 + \frac{al \cdot C_1}{(al)^2 + C_1^2}}$	$6 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-5}$	$6,6 \cdot 10^{-4}$
$D_o \text{ cm}^2/\text{s}$	$1,7 \cdot 10^{-6}$	$1,5 \cdot 10^{-7}$	$1,7 \cdot 10^{-8}$

Le coefficient de l'équation (18) varie comme la racine de al, l'exposant de l'exponentielle peut se mettre sous la forme

$a_2 \approx D_o \cdot \frac{al}{l^2}$. Avec la valeur expérimentale de 0,15 on obtient des coefficients de diffusion compris entre 10^{-6} et 10^{-8} , ce qui correspond à des gammes de valeurs parfaitement normales pour la diffusion dans un milieu poreux ou dans un électrolyte solide.

Dans le cas du platine nous n'avons pas de moyen direct pour déterminer l'épaisseur l qui est sûrement inférieure à la couche d'oxyde de l'inconel d'environ un ordre de grandeur. La valeur expérimentale de a_2 est de l'ordre de 0,3 à 0,4, plus dispersée que pour l'inconel, ce qui entraîne un coefficient de diffusion de 20 à 100 fois plus faible.

Les fortes valeurs de a entraînent une très rapide décroissance de la concentration dans la couche au voisinage de la frontière, ce qui signifie que la variation de la concentration en profondeur varie lentement, donc que le champ électrique pénètre peu dans la couche.

Il reste enfin à examiner le comportement de la série (15) au voisinage de l'origine. Le calcul de la dérivée de (15) pour $t = 0$ donne :

$$(19) \quad \frac{dN(1,0)}{dt} \approx - \frac{N_c D_0}{l^2} \sum_{n=2}^{\infty} \frac{\sin 2 C_n \cdot C_n^2}{C_n \cdot \left[1 + \frac{al \cdot C_n}{[(al)^2 + C_n^2] l} \right]}$$

Le premier terme est négligeable, les valeurs de C_n sont très proches de $n\pi$, $\sin 2 C_n$ est équivalent à :

$$\frac{2 al}{n \pi}$$

La série se réduit à :

$$(20) \quad \sum_{n=2}^{\infty} \frac{\frac{2 al}{n \pi} \cdot (n\pi)^2}{n \pi \left[1 + \frac{al \cdot n\pi}{[(al)^2 + (n\pi)^2] l} \right]} \approx \sum_{n=2}^{\infty} \frac{\frac{2 al}{a}}{1 + \frac{a}{n \pi}}$$

Cette série tend vers l'infini, donc la pente à l'origine est infinie négative.

Ainsi $N(1,t)$ décroît très rapidement au voisinage de l'origine et devient asymptote à (18).

Cependant on observe une limitation physique à l'origine, qui est justement le transitoire court dont l'exposant a_1 de l'exponentielle est parfaitement défini et environ dix fois supérieur à $a_2 = D_0 \alpha^2$ les ions ne peuvent s'évaporer plus vite que ne le permet l'équation de Schottky.

Nous avons là un résultat très important qui conduit à la conclusion suivante : les ions alcalins arrivant à la surface par diffusion passent à l'état adsorbé avant de s'évaporer. Nous avons déjà mentionné le phénomène au § 4.64 en analysant la fig. 4.43. Ce résultat constitue à nos yeux une contribution intéressante à l'étude des phénomènes d'ionisation de surface.

La partie expérimentale de cette thèse qui se rattachait à une étude plus vaste des propriétés électriques des flammes industrielles, a été menée dans les laboratoires du Service d'Electronique Appliquée de la Direction des Etudes et Techniques Nouvelles du GAZ de FRANCE.

Qu'il nous soit permis de remercier ici
Monsieur Pierre VERRET, Directeur de la D.E.T.N., qui nous a
permis d'entreprendre cette étude dans le cadre de nos fonctions.
